

RESULT LIST

2 results found in the Worldwide database for:

JP2002197965 (priority or application number or publication number)

(Results are sorted by date of upload in database)

1 CONCRETE FORMED BODY AND BLOCK

Inventor: HOASHI KENPACHI

Applicant: FUKUDA CORP

EC:

IPC: **A01K61/00; C04B28/08; C04B35/66** (+15)Publication info: **JP2004035366** - 2004-02-05**2 ELECTRON EMITTING DEVICE, COLD CATHODE FIELD ELECTRON EMITTING ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD, AND COLD CATHODE FIELD ELECTRON EMISSION DISPLAY DEVICE AND ITS MANUFACTURING METHOD**

Inventor: MUROYAMA MASAKAZU; SAITO ICHIRO;

Applicant: SONY CORP

(+2)

EC:

IPC: **H01J1/304; H01J9/02; H01J29/04** (+9)Publication info: **JP2002197965** - 2002-07-12

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ELECTRON EMITTING DEVICE, COLD CATHODE FIELD ELECTRON EMITTING ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD, AND COLD CATHODE FIELD ELECTRON EMISSION DISPLAY DEVICE AND ITS MANUFACTURING METHOD

Patent number: JP2002197965
Publication date: 2002-07-12
Inventor: MUROYAMA MASAKAZU; SAITO ICHIRO; INOUE KOJI; YAGI TAKAO
Applicant: SONY CORP
Classification:
- international: H01J1/304; H01J9/02; H01J29/04; H01J31/12; H01J1/30; H01J9/02; H01J29/04; H01J31/12; (IPC1-7): H01J1/304; H01J9/02; H01J29/04; H01J31/12
- european:
Application number: JP20000373425 20001207
Priority number(s): JP20000373425 20001207; JP19990363135 19991221; JP20000315452 20001016

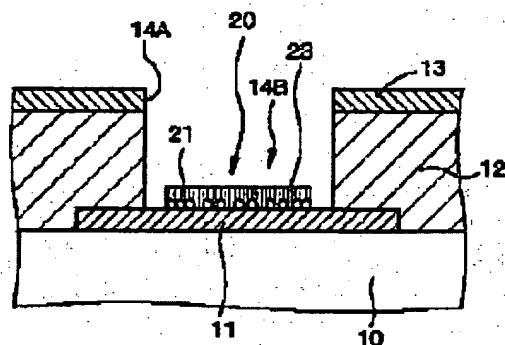
Report a data error here

Abstract of JP2002197965

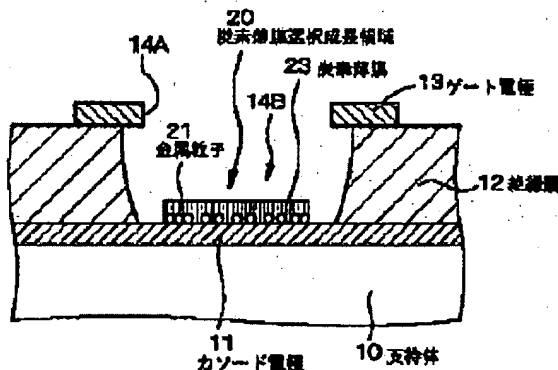
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cold cathode field electron emitting element structured so that a thin carbon film is formed certainly on the desired part of a cathode electrode.
SOLUTION: The cold cathode field electron emitting element is composed of the cathode electrode 11 formed on a support 10 and a gate electrode 13 formed over the cathode electrode 11 and having an opening 14, and the arrangement further includes at least a thin carbon film selective growth region 20 formed on the surface of that part of cathode electrode 11 which is positioned at the bottom of the opening 14 and an electron emission part consisting of carbon thin film 23 formed in this selective growth region 20.

【図 1】

(A) 【工程-550】



(B) 【工程-660】



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-197965
(P2002-197965A)

(43) 公開日 平成14年7月12日 (2002.7.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 J	1/304	H 0 1 J	B 5 C 0 3 1
	9/02		5 C 0 3 6
	29/04		C
	31/12		F

審査請求 未請求 請求項の数79 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2000-373425(P2000-373425)
(22) 出願日 平成12年12月7日 (2000.12.7)
(31) 優先権主張番号 特願平11-363135
(32) 優先日 平成11年12月21日 (1999.12.21)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願2000-315452(P2000-315452)
(32) 優先日 平成12年10月16日 (2000.10.16)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号
(72) 発明者 室山 雅和
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(72) 発明者 齋藤 一郎
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(74) 代理人 100094363
弁理士 山本 孝久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子放出装置、冷陰極電界電子放出素子及びその製造方法、並びに、冷陰極電界電子放出表示装
置及びその製造方法

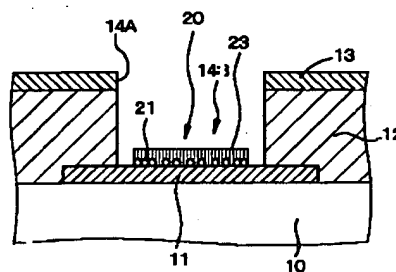
(57) 【要約】

【課題】カソード電極の所望の部位に確実に炭素薄膜が
形成された冷陰極電界電子放出素子を提供する。

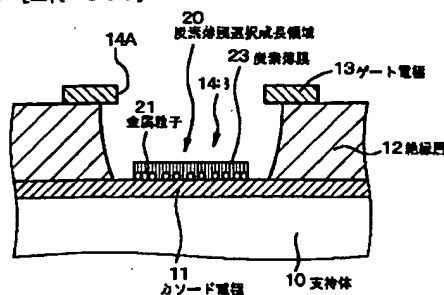
【解決手段】冷陰極電界電子放出素子は、支持体10上
に形成されたカソード電極11、及び、カソード電極1
1の上方に形成され、開口部14を有するゲート電極1
3から成り、少なくとも、開口部14の底部に位置する
カソード電極11の部分の表面に形成された炭素薄膜選
択成長領域20、及び、炭素薄膜選択成長領域20上に
形成された炭素薄膜23から成る電子放出部を更に備え
ている。

【図11】

(A) 【工程-650】



(B) 【工程-660】



【特許請求の範囲】

【請求項1】(a)炭素薄膜選択成長領域が表面に形成された導電体層、及び、

(b)炭素薄膜選択成長領域上に形成された炭素薄膜から成る電子放出部、から構成されていることを特徴とする電子放出装置。

【請求項2】(a)支持体上に形成されたカソード電極、及び、

(b)カソード電極の上方に形成され、開口部を有するゲート電極、から成り、

(c)開口部の底部に位置するカソード電極の部分の表面に形成された炭素薄膜から成る電子放出部、を更に備えていることを特徴とする冷陰極電界電子放出素子。

【請求項3】カソード電極は、銅、銀又は金から構成されていることを特徴とする請求項2に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項4】支持体及びカソード電極上には絶縁層が形成されており、

ゲート電極に設けられた開口部に連通した第2の開口部が絶縁層に設けられていることを特徴とする請求項2に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項5】(a)支持体上に形成されたカソード電極、及び、

(b)カソード電極の上方に形成され、開口部を有するゲート電極、から成り、

(c)少なくとも、開口部の底部に位置するカソード電極の部分の表面に形成された炭素薄膜選択成長領域、及び、

(d)炭素薄膜選択成長領域上に形成された炭素薄膜から成る電子放出部、を更に備えていることを特徴とする冷陰極電界電子放出素子。

【請求項6】炭素薄膜選択成長領域は、表面に金属粒子が付着したカソード電極の部分、あるいは、表面に金属薄膜又は有機金属化合物薄膜が形成されたカソード電極の部分であることを特徴とする請求項5に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項7】金属粒子あるいは金属薄膜は、モリブデン、ニッケル、チタン、クロム、コバルト、タングステン、ジルコニウム、タンタル、鉄、銅、白金、亜鉛、カドミウム、水銀、ゲルマニウム、錫、鉛、ビスマス、銀、金、インジウム及びタリウムから成る群から選択された少なくとも1種類の金属から構成されていることを特徴とする請求項6に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項8】炭素薄膜選択成長領域の表面には、硫黄、ホウ素又はリンが付着していることを特徴とする請求項6に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項9】有機金属化合物薄膜は、亜鉛、錫、アルミニウム、鉛、ニッケル及びコバルトから成る群から選択された少なくとも1種の元素を含有して成る有機金属化合物から構成されていることを特徴とする請求項6に記

載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項10】有機金属化合物薄膜は、鉛化合物から構成されていることを特徴とする請求項9に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項11】支持体及びカソード電極上には絶縁層が形成されており、

ゲート電極に設けられた開口部に連通した第2の開口部が絶縁層に設けられており、

第2の開口部の底部に炭素薄膜が位置することを特徴とする請求項5に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項12】カソード電極の表面に付着した金属粒子は、針状の形状を有することを特徴とする請求項6に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項13】針状の金属粒子は、銅、鉄、タングステン、タンタル、チタン及びジルコニウムから成る群から選択された少なくとも1種類の金属から構成されていることを特徴とする請求項12に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項14】(A)支持体上にカソード電極を形成する工程と、

(B)支持体及びカソード電極上に絶縁層を形成する工程と、

(C)絶縁層上に開口部を有するゲート電極を形成する工程と、

(D)ゲート電極に形成された開口部に連通する第2の開口部を絶縁層に形成する工程と、

(E)第2の開口部の底部に位置するカソード電極の部分の表面に炭素薄膜選択成長領域を形成する、炭素薄膜選択成長領域形成工程と、

(F)炭素薄膜選択成長領域上に炭素薄膜を形成する工程、から成ることを特徴とする冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項15】炭素薄膜選択成長領域形成工程は、第2の開口部の底部の中央部にカソード電極の表面が露出したマスク層を形成した後、露出したカソード電極の表面を含むマスク層上に、金属粒子を付着させ、若しくは、金属薄膜又は有機金属化合物薄膜を形成する工程から成ることを特徴とする請求項14に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項16】炭素薄膜選択成長領域形成工程は、炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に、金属粒子を付着させ、若しくは、金属薄膜又は有機金属化合物薄膜を形成する工程から成り、以て、表面に金属粒子が付着し、若しくは、表面に金属薄膜又は有機金属化合物薄膜が形成されたカソード電極の部分から成る炭素薄膜選択成長領域を得ることを特徴とする請求項14に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項17】炭素薄膜選択成長領域の表面に、硫黄、ホウ素又はリンを付着させる工程を更に含むことを特徴とする請求項16に記載の冷陰極電界電子放出素子の製

造方法。

【請求項18】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に、金属粒子を付着させた後、若しくは、金属薄膜又は有機金属化合物薄膜を形成した後、金属粒子の表面若しくは金属薄膜又は有機金属化合物薄膜の表面の金属酸化物を除去することを特徴とする請求項16に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項19】金属粒子の表面若しくは金属薄膜又は有機金属化合物薄膜の表面の金属酸化物を、プラズマ還元処理若しくは洗浄処理によって除去することを特徴とする請求項18に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項20】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に金属粒子を付着させる工程は、溶媒と金属粒子から成る層を炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に形成した後、溶媒を除去し、金属粒子を残す工程から成ることを特徴とする請求項16に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項21】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に金属粒子を付着させる工程は、金属粒子を構成する金属原子を含む金属化合物粒子を炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に付着させた後、金属化合物粒子を加熱することによって分解させ、以て、表面に金属粒子が付着したカソード電極の部分から成る炭素薄膜選択成長領域を得る工程から成ることを特徴とする請求項16に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項22】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に金属化合物粒子を付着させる工程は、溶媒と金属化合物粒子から成る層を炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に形成した後、溶媒を除去し、金属化合物粒子を残す工程を含むことを特徴とする請求項21に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項23】金属化合物粒子は、金属粒子を構成する金属のハロゲン化物、酸化物及び水酸化物から成る群から選択された少なくとも1種類の材料から構成されていることを特徴とする請求項21に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項24】金属粒子あるいは金属薄膜は、モリブデン、ニッケル、チタン、クロム、コバルト、タングステン、ジルコニウム、タンタル、鉄、銅、白金、亜鉛、カドミウム、水銀、ゲルマニウム、錫、鉛、ビスマス、銀、金、インジウム及びタリウムから成る群から選択された少なくとも1種類の金属から構成されていることを特徴とする請求項16に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項25】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソ

ード電極の部分の表面に金属粒子を付着させる工程は、金属化合物を昇華させ、金属化合物を構成する金属から成る針状の金属粒子を炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に堆積させる工程から成ることを特徴とする請求項16に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項26】針状の金属粒子は、銅、鉄、タングステン、タンタル、チタン及びジルコニウムから成る群から選択された少なくとも1種類の金属から構成されていることを特徴とする請求項25に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項27】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に有機金属化合物薄膜を形成する工程は、有機金属化合物溶液から成る層をカソード電極上に成膜する工程から成ることを特徴とする請求項16に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項28】有機金属化合物薄膜は、亜鉛、錫、アルミニウム、鉛、ニッケル及びコバルトから成る群から選択された少なくとも1種の元素を含有して成る有機金属化合物から構成されていることを特徴とする請求項27に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項29】有機金属化合物薄膜は、錯化合物から構成されていることを特徴とする請求項28に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項30】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に有機金属化合物薄膜を形成する工程は、有機金属化合物を昇華させた後、かかる有機金属化合物をカソード電極上に堆積させる工程から成ることを特徴とする請求項16に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項31】有機金属化合物薄膜は、亜鉛、錫、アルミニウム、鉛、ニッケル及びコバルトから成る群から選択された少なくとも1種の元素を含有して成る有機金属化合物から構成されていることを特徴とする請求項30に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項32】有機金属化合物薄膜は、錯化合物から構成されていることを特徴とする請求項31に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項33】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に金属薄膜を形成する工程は、有機金属化合物を熱分解する方法、メッキ法、化学的気相成長法、又は、物理的気相成長法に基づくことを特徴とする請求項16に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項34】(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、

(B) カソード電極の表面に炭素薄膜選択成長領域を形成する、炭素薄膜選択成長領域形成工程と、

(C) 炭素薄膜選択成長領域上に炭素薄膜を形成する工程と、

(D) 炭素薄膜の上方に、開口部を有するゲート電極を設ける工程、から成ることを特徴とする冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項35】前記工程(C)に引き続き、全面に絶縁層を形成し、

前記工程(D)に引き続き、ゲート電極に設けられた開口部に連通する第2の開口部を絶縁層に形成し、第2の開口部の底部に炭素薄膜を露出させることを特徴とする請求項34に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項36】炭素薄膜選択成長領域形成工程は、炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に、金属粒子を付着させ、若しくは、金属薄膜又は有機金属化合物薄膜を形成する工程から成り、以て、表面に金属粒子が付着し、若しくは、表面に金属薄膜又は有機金属化合物薄膜が形成されたカソード電極の部分から成る炭素薄膜選択成長領域を得ることを特徴とする請求項34に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項37】炭素薄膜選択成長領域の表面に、硫黄、ホウ素又はリンを付着させる工程を更に含むことを特徴とする請求項36に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項38】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に、金属粒子を付着させた後、若しくは、金属薄膜又は有機金属化合物薄膜を形成した後、金属粒子の表面若しくは金属薄膜又は有機金属化合物薄膜の表面の金属酸化物を除去することを特徴とする請求項36に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項39】金属粒子の表面若しくは金属薄膜又は有機金属化合物薄膜の表面の金属酸化物を、プラズマ還元処理若しくは洗浄処理によって除去することを特徴とする請求項38に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項40】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に金属粒子を付着させる工程は、溶媒と金属粒子から成る層を炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に形成した後、溶媒を除去し、金属粒子を残す工程から成ることを特徴とする請求項36に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項41】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に金属粒子を付着させる工程は、金属粒子を構成する金属原子を含む金属化合物粒子を炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に付着させた後、金属化合物粒子を加熱することによって分解させ、以て、表面に金属粒子が付着したカソード電極の部分から成る炭素薄膜選択成長領域を得る工程から成ることを特徴とする請求項36に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項42】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に金属化合物粒子を付着させる工程は、溶媒と金属化合物粒子から成る層を炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に形成した後、溶媒を除去し、金属化合物粒子を残す工程を含むことを特徴とする請求項41に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項43】金属化合物粒子は、金属粒子を構成する金属のハロゲン化物、酸化物及び水酸化物から成る群から選択された少なくとも1種類の材料から構成されていることを特徴とする請求項41に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項44】金属粒子あるいは金属薄膜は、モリブデン、ニッケル、チタン、クロム、コバルト、タングステン、ジルコニウム、タンタル、鉄、銅、白金、亜鉛、カドミウム、水銀、ゲルマニウム、錫、鉛、ビスマス、銀、金、インジウム及びタリウムから成る群から選択された少なくとも1種類の金属から構成されていることを特徴とする請求項36に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項45】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に金属粒子を付着させる工程は、金属化合物を昇華させ、金属化合物を構成する金属から成る針状の金属粒子を炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に堆積させる工程から成ることを特徴とする請求項36に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項46】針状の金属粒子は、銅、鉄、タングステン、タンタル、チタン及びジルコニウムから成る群から選択された少なくとも1種類の金属から構成されていることを特徴とする請求項45に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項47】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に有機金属化合物薄膜を形成する工程は、有機金属化合物溶液から成る層をカソード電極上に成膜する工程から成ることを特徴とする請求項36に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項48】有機金属化合物薄膜は、亜鉛、錫、アルミニウム、鉛、ニッケル及びコバルトから成る群から選択された少なくとも1種の元素を含有して成る有機金属化合物から構成されていることを特徴とする請求項47に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項49】有機金属化合物薄膜は、錯化合物から構成されていることを特徴とする請求項48に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項50】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に有機金属化合物薄膜を形成する工程は、有機金属化合物を昇華させた後、かかる有機金属化合物をカソード電極上に堆積させる工程から成ることを特徴とする請求項36に記載の冷陰極電界電子放出

素子の製造方法。

【請求項51】有機金属化合物薄膜は、亜鉛、錫、アルミニウム、鉛、ニッケル及びコバルトから成る群から選択された少なくとも1種の元素を含有して成る有機金属化合物から構成されていることを特徴とする請求項50に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項52】有機金属化合物薄膜は、錯化合物から構成されていることを特徴とする請求項51に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項53】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に金属薄膜を形成する工程は、有機金属化合物を熱分解する方法、メッキ法、化学的気相成長法、又は、物理的気相成長法に基づくことを特徴とする請求項36に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項54】(A)支持体上にカソード電極を形成する工程と、

(B)カソード電極の表面に炭素薄膜選択成長領域を形成する、炭素薄膜選択成長領域形成工程と、

(C)炭素薄膜選択成長領域の上方に、開口部を有するゲート電極を設ける工程と、

(D)炭素薄膜選択成長領域上に炭素薄膜を形成する工程、から成ることを特徴とする冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項55】前記工程(B)に引き続き、全面に絶縁層を形成し、前記工程(C)に引き続き、ゲート電極に設けられた開口部に連通する第2の開口部を絶縁層に形成し、第2の開口部の底部に炭素薄膜選択成長領域を露出させることを特徴とする請求項54に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項56】炭素薄膜選択成長領域形成工程は、炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に、金属粒子を付着させ、若しくは、金属薄膜又は有機金属化合物薄膜を形成する工程から成り、以て、表面に金属粒子が付着し、若しくは、表面に金属薄膜又は有機金属化合物薄膜が形成されたカソード電極の部分から成る炭素薄膜選択成長領域を得ることを特徴とする請求項54に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項57】炭素薄膜選択成長領域の表面に、硫黄、ホウ素又はリンを付着させる工程を更に含むことを特徴とする請求項56に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項58】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に、金属粒子を付着させた後、若しくは、金属薄膜又は有機金属化合物薄膜を形成した後、金属粒子の表面若しくは金属薄膜又は有機金属化合物薄膜の表面の金属酸化物を除去することを特徴とする請求項56に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項59】金属粒子の表面若しくは金属薄膜又は有機金属化合物薄膜の表面の金属酸化物を、プラズマ還元処理若しくは洗浄処理によって除去することを特徴とする請求項58に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項60】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に金属粒子を付着させる工程は、溶媒と金属粒子から成る層を炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に形成した後、溶媒を除去し、金属粒子を残す工程から成ることを特徴とする請求項56に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項61】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に金属粒子を付着させる工程は、金属粒子を構成する金属原子を含む金属化合物粒子を炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に付着させた後、金属化合物粒子を加熱することによって分解させ、以て、表面に金属粒子が付着したカソード電極の部分から成る炭素薄膜選択成長領域を得る工程から成ることを特徴とする請求項56に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項62】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に金属化合物粒子を付着させる工程は、溶媒と金属化合物粒子から成る層を炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に形成した後、溶媒を除去し、金属化合物粒子を残す工程を含むことを特徴とする請求項61に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項63】金属化合物粒子は、金属粒子を構成する金属のハロゲン化物、酸化物及び水酸化物から成る群から選択された少なくとも1種類の材料から構成されていることを特徴とする請求項61に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項64】金属粒子あるいは金属薄膜は、モリブデン、ニッケル、チタン、クロム、コバルト、タングステン、ジルコニウム、タンタル、鉄、銅、白金、亜鉛、カドミウム、水銀、ゲルマニウム、錫、鉛、ビスマス、銀、金、インジウム及びタリウムから成る群から選択された少なくとも1種類の金属から構成されていることを特徴とする請求項56に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項65】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に金属粒子を付着させる工程は、金属化合物を昇華させ、金属化合物を構成する金属から成る針状の金属粒子を炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に堆積させる工程から成ることを特徴とする請求項56に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項66】針状の金属粒子は、銅、鉄、タングステン、タンタル、チタン及びジルコニウムから成る群から

選択された少なくとも1種類の金属から構成されていることを特徴とする請求項65に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項67】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に有機金属化合物薄膜を形成する工程は、有機金属化合物溶液をカソード電極上に成膜する工程から成ることを特徴とする請求項56に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項68】有機金属化合物薄膜は、亜鉛、錫、アルミニウム、鉛、ニッケル及びコバルトから成る群から選択された少なくとも1種の元素を含有して成る有機金属化合物から構成されていることを特徴とする請求項67に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項69】有機金属化合物薄膜は、錯化合物から構成されていることを特徴とする請求項68に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項70】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に有機金属化合物薄膜を形成する工程は、有機金属化合物を昇華させた後、かかる有機金属化合物をカソード電極上に堆積させる工程から成ることを特徴とする請求項56に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項71】有機金属化合物薄膜は、亜鉛、錫、アルミニウム、鉛、ニッケル及びコバルトから成る群から選択された少なくとも1種の元素を含有して成る有機金属化合物から構成されていることを特徴とする請求項70に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項72】有機金属化合物薄膜は、錯化合物から構成されていることを特徴とする請求項71に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項73】炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に金属薄膜を形成する工程は、有機金属化合物を熱分解する方法、メッキ法、化学的気相成長法、又は、物理的気相成長法に基づくことを特徴とする請求項56に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項74】複数の画素から構成され、各画素は、冷陰極電界電子放出素子と、冷陰極電界電子放出素子に対向して基板上に設けられたアノード電極及び蛍光体層から構成され、

冷陰極電界電子放出素子は、

(a) 炭素薄膜選択成長領域が表面に形成された導電体層、及び、(b) 炭素薄膜選択成長領域上に形成された炭素薄膜から成る電子放出部、を備えていることを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項75】複数の画素から構成され、各画素は、冷陰極電界電子放出素子と、冷陰極電界電子放出素子に対向して基板上に設けられたアノード電極及び蛍光体層から構成され、冷陰極電界電子放出素子は、

(a) 支持体上に形成されたカソード電極、及び、(b) カソード電極の上方に形成され、開口部を有するゲート電極、から成り、

(c) 開口部の底部に位置するカソード電極の部分の表面に形成された炭素薄膜から成る電子放出部、を備えていることを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項76】複数の画素から構成され、各画素は、冷陰極電界電子放出素子と、冷陰極電界電子放出素子に対向して基板上に設けられたアノード電極及び蛍光体層から構成され、冷陰極電界電子放出素子は、

(a) 支持体上に形成されたカソード電極、(b) カソード電極の上方に形成され、開口部を有するゲート電極、

(c) 少なくとも、開口部の底部に位置するカソード電極の部分の表面に形成された炭素薄膜選択成長領域、及び、

(d) 炭素薄膜選択成長領域上に形成された炭素薄膜から成る電子放出部、を備えていることを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項77】アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、

(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、(B) 支持体及びカソード電極上に絶縁層を形成する工程と、

(C) 絶縁層上に開口部を有するゲート電極を形成する工程と、

(D) ゲート電極に形成された開口部に連通する第2の開口部を絶縁層に形成する工程と、

(E) 第2の開口部の底部に位置するカソード電極の部分の表面に炭素薄膜選択成長領域を形成する、炭素薄膜選択成長領域形成工程と、

(F) 炭素薄膜選択成長領域上に炭素薄膜を形成する工程、に基づき形成することを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項78】アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、

(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、

(B) カソード電極の表面に炭素薄膜選択成長領域を形成する、炭素薄膜選択成長領域形成工程と、

(C) 炭素薄膜選択成長領域上に炭素薄膜を形成する工程と、

(D) 炭素薄膜の上方に、開口部を有するゲート電極を設ける工程、に基づき形成することを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項79】アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、

- (A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、
- (B) カソード電極の表面に炭素薄膜選択成長領域を形成する、炭素薄膜選択成長領域形成工程と、
- (C) 炭素薄膜選択成長領域の上方に、開口部を有するゲート電極を設ける工程、
- (D) 炭素薄膜選択成長領域上に炭素薄膜を形成する工程、に基づき形成することを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素薄膜から電子を放出する電子放出装置、炭素薄膜から成る電子放出部を有する冷陰極電界電子放出素子及びその製造方法、並びに、かかる冷陰極電界電子放出素子を備えた冷陰極電界電子放出表示装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】テレビジョン受像機や情報端末機器に用いられる表示装置の分野では、従来主流の陰極線管(CRT)から、薄型化、軽量化、大画面化、高精細化の要求に応え得る平面型(フラットパネル型)の表示装置への移行が検討されている。このような平面型の表示装置として、液晶表示装置(LCD)、エレクトロルミネッセンス表示装置(ELD)、プラズマ表示装置(PDP)、冷陰極電界電子放出表示装置(FED:フィールドエミッションディスプレイ)を例示することができる。このなかでも、液晶表示装置は情報端末機器用の表示装置として広く普及しているが、据置き型のテレビジョン受像機に適用するには、高輝度化や大型化に未だ課題を残している。これに対して、冷陰極電界電子放出表示装置は、熱的励起によらず、量子トンネル効果に基づき固体から真空中に電子を放出することが可能な冷陰極電界電子放出素子(以下、電界放出素子と呼ぶ場合がある)を利用して、高輝度及び低消費電力の点から注目を集めている。

【0003】図17に、電界放出素子を利用した冷陰極電界電子放出表示装置(以下、表示装置と呼ぶ場合がある)の構成例を示す。図示した電界放出素子は、円錐形の電子放出部を有する、所謂スピント(Spindt)型電界放出素子と呼ばれるタイプの素子である。この電界放出素子は、支持体110上に形成されたカソード電極111と、支持体110及びカソード電極111上に

形成された絶縁層112と、絶縁層112上に形成されたゲート電極113と、ゲート電極113及び絶縁層112に設けられた開口部114と、開口部114の底部に位置するカソード電極111上に形成された円錐形の電子放出部115から構成されている。一般に、カソード電極111とゲート電極113とは、これらの両電極の射影像が互いに直交する方向に各々ストライプ状に形成されており、これらの両電極の射影像が重複する領域(1画素分の領域に相当する。この領域を、以下、重複領域と呼ぶ)に、通常、複数の電界放出素子が配列されている。更に、かかる重複領域が、カソードパネルCPの有効領域(実際の表示部分として機能する領域)内に、通常、2次元マトリクス状に配列されている。

【0004】一方、アノードパネルAPは、基板30と、基板30上に形成され、所定のパターンを有する蛍光体層31と、その上に形成されたアノード電極33から構成されている。1画素は、カソードパネル側のカソード電極111とゲート電極113との重複領域に配列された電界放出素子の一群と、これらの電界放出素子の一群に対面したアノードパネルAP側の蛍光体層31とによって構成されている。有効領域には、かかる画素が、例えば数十万~数百万個ものオーダーにて配列されている。尚、蛍光体層31と蛍光体層31との間の基板30上にはブラックマトリクス32が形成されている。

【0005】アノードパネルAPとカソードパネルCPとを、電界放出素子と蛍光体層31とが対向するように配置し、周縁部において枠体34を介して接合することによって、表示装置を作製することができる。有効領域を包囲し、画素を選択するための周辺回路が形成された無効領域(図示した例では、カソードパネルCPの無効領域)には、真空排気用の貫通孔36が設けられており、この貫通孔36には真空排気後に封じ切られたチップ管37が接続されている。即ち、アノードパネルAPとカソードパネルCPと枠体34とによって囲まれた空間は真空となっている。

【0006】カソード電極111には相対的な負電圧が走査回路40から印加され、ゲート電極113には相対的な正電圧が制御回路41から印加され、アノード電極33にはゲート電極113よりも更に高い正電圧が加速電源42から印加される。かかる表示装置において表示を行う場合、例えば、カソード電極111に走査回路40から走査信号を入力し、ゲート電極113に制御回路41からビデオ信号を入力する。カソード電極111とゲート電極113との間に電圧を印加した際に生ずる電界により、量子トンネル効果に基づき電子放出部115から電子が放出され、この電子がアノード電極33に引き付けられ、蛍光体層31に衝突する。その結果、蛍光体層31が励起されて発光し、所望の画像を得ることができる。つまり、この表示装置の動作は、基本的に、ゲ

ート電極113に印加される電圧、及びカソード電極111を通じて電子放出部115に印加される電圧によって制御される。

【0007】かかる表示装置の構成において、低い駆動電圧で大きな放出電子電流を得るためには、電子放出部の先端部を鋭く尖らせることが有効であり、この観点から、上述のスピント型素子の電子放出部115は優れた性能を有していると云える。しかしながら、円錐形の電子放出部115の形成には高度な加工技術を要し、場合によっては数千万個以上にも及ぶ電子放出部115を有効領域の全域に互って均一に形成することは、有効領域の面積が増大するにつれて困難となりつつある。

【0008】そこで、円錐形の電子放出部を使用せず、開口部の底面に露出した平面状の電子放出部を使用する、所謂平面型電界放出素子が提案されている。平面型電界放出素子における電子放出部は、カソード電極上に設けられており、平面状であっても高い放出電子電流を達成し得るように、カソード電極の構成材料よりも仕事関数が低い材料から構成されている。かかる材料として、近年、炭素系材料を使用することが提案されている。

【0009】例えば、第59回応用物理学会学術講演会講演予稿集p. 480、演題番号15p-P-13 (1998年) には、DLC (ダイヤモンドライクカーボン) 薄膜が提案されている。また、炭素系材料を薄膜状に形成した場合、この薄膜の加工 (パターニング) 方法が必要となる。かかるパターニング方法として、例えば同講演予稿集p. 489、演題番号16p-N-11 (1998年) には、酸素ガスをエッチングガスとして用いたダイヤモンド薄膜のECRプラズマ加工が提案されている。ダイヤモンド薄膜のプラズマ加工におけるエッチング用マスクとしては、一般にSiO₂系材料が用いられている。

【0010】更には、第60回応用物理学会学術講演会講演予稿集p. 631、演題番号2p-H-6 (1999年) [文献-1と呼ぶ] には、石英基板上に電子ビーム蒸着法によって形成したチタン薄膜表面をダイヤモンドパウダーによりスクラッチ加工を施した後、チタン薄膜をパターニングして中央部に数μmのギャップを設け、次いで、ノンドーパダイヤモンド薄膜をチタン薄膜上に成膜する平面構造型電子エミッターが開示されている。あるいは又、第60回応用物理学会学術講演会講演予稿集p. 632、演題番号2p-H-11 (1999年) [文献-2と呼ぶ] には、金属クロスラインを付けた石英ガラス上にカーボンナノチューブを形成する技術が開示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】レジスト層をエッチング用マスクとして使用し、酸素ガスをを用いてDLCのような炭素薄膜のプラズマエッチングを行った場合、エッ

チング反応系における反応副生成物として (CH_x) 系あるいは (CF_x) 系等の炭素系ポリマーが堆積性物質として生成する。一般に、プラズマエッチングにおいて堆積性物質がエッチング反応系に生成した場合、この堆積性物質はイオン入射確率の低いレジスト層の側壁面、あるいは被エッチング物の加工端面に堆積して所謂側壁保護膜を形成し、被エッチング物の異方性加工によって得られる形状の達成に寄与する。しかしながら、酸素ガスをエッチング用ガスとして使用した場合には、炭素系ポリマーから成る側壁保護膜は、生成しても、直ちに酸素ガスによって除去されてしまう。また、酸素ガスをエッチング用ガスとして使用した場合には、レジスト層の消耗も激しい。これらの理由により、従来のダイヤモンド薄膜の酸素プラズマ加工においては、ダイヤモンド薄膜のマスクの寸法に対する寸法変換差が大きく、異方性加工も困難である。

【0012】また、文献-1や文献-2に開示された技術においては、金属薄膜上に炭素薄膜を形成するが、金属薄膜のどの部位にも炭素薄膜が形成されてしまい、これらの技術を例えば冷陰極電界電子放出素子の製造に適用することは実用的であるとは云い難い。また、炭素薄膜を所望の形状にするための炭素薄膜のパターニングは、上述のとおり困難である。

【0013】従って、本発明の目的は、導電体層の所望の部位に確実に炭素薄膜が形成された電子放出装置、カソード電極の所望の部位に確実に炭素薄膜が形成された冷陰極電界電子放出素子及びその製造方法、並びに、かかる冷陰極電界電子放出素子を組み込んだ冷陰極電界電子放出表示装置及びその製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明の電子放出装置は、(a) 炭素薄膜選択成長領域が表面に形成された導電体層、及び、(b) 炭素薄膜選択成長領域上に形成された炭素薄膜から成る電子放出部から構成されていることを特徴とする。

【0015】上記の目的を達成するための本発明の第1の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置は、本発明の電子放出装置を組み込んだ冷陰極電界電子放出表示装置である。即ち、本発明の第1の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置は、複数の画素から構成され、各画素は、冷陰極電界電子放出素子と、冷陰極電界電子放出素子に対向して基板上に設けられたアノード電極及び蛍光体層から構成され、冷陰極電界電子放出素子は、(a) 炭素薄膜選択成長領域が表面に形成された導電体層、及び、(b) 炭素薄膜選択成長領域上に形成された炭素薄膜から成る電子放出部、を備えていることを特徴とする。

【0016】尚、本発明の電子放出装置あるいは第1の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置において、炭素

薄膜から電子を放出させるためには、炭素薄膜が適切な電界（例えば、 10^6 ボルト/cm程度の強度を有する電界）中に置かれた状態とすればよい。

【0017】上記の目的を達成するための本発明の第1の態様に係る冷陰極電界電子放出素子は、(a)支持体上に形成されたカソード電極、及び、(b)カソード電極の上方に形成され、開口部を有するゲート電極、から成り、(c)開口部の底部に位置するカソード電極の部分の表面に形成された炭素薄膜から成る電子放出部、を更に備えていることを特徴とする。

【0018】上記の目的を達成するための本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置は、本発明の第1の態様に係る冷陰極電界電子放出素子を組み込んだ冷陰極電界電子放出表示装置である。即ち、本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置は、複数の画素から構成され、各画素は、冷陰極電界電子放出素子と、冷陰極電界電子放出素子に対向して基板上に設けられたアノード電極及び蛍光体層から構成され、冷陰極電界電子放出素子は、(a)支持体上に形成されたカソード電極、及び、(b)カソード電極の上方に形成され、開口部を有するゲート電極、から成り、(c)開口部の底部に位置するカソード電極の部分の表面に形成された炭素薄膜から成る電子放出部、を備えていることを特徴とする。

【0019】本発明の第1の態様に係る冷陰極電界電子放出素子あるいは第2の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置においては、カソード電極を、銅(Cu)、銀(Ag)又は金(Au)から構成することが、カソード電極の低抵抗化といった観点から好ましい。

【0020】また、本発明の第1の態様に係る冷陰極電界電子放出素子あるいは第2の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置において、支持体及びカソード電極上には絶縁層が形成されており、ゲート電極に設けられた開口部に連通した第2の開口部が絶縁層に設けられている構成とすることが好ましいが、このような構成に限定されるものではなく、例えば、ゲート電極支持部材を介して、開口部を有するゲート電極を構成する金属層（例えば、金属製のシートや帯状材料）を電子放出部の上方に張架した構造としてもよい。

【0021】上記の目的を達成するための本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出素子は、(a)支持体上に形成されたカソード電極、及び、(b)カソード電極の上方に形成され、開口部を有するゲート電極、から成り、(c)少なくとも、開口部の底部に位置するカソード電極の部分の表面に形成された炭素薄膜選択成長領域、及び、(d)炭素薄膜選択成長領域上に形成された炭素薄膜から成る電子放出部、を更に備えていることを特徴とする。

【0022】上記の目的を達成するための本発明の第3の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置は、本発明の

第2の態様に係る冷陰極電界電子放出素子を組み込んだ冷陰極電界電子放出表示装置である。即ち、本発明の第3の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置は、複数の画素から構成され、各画素は、冷陰極電界電子放出素子と、冷陰極電界電子放出素子に対向して基板上に設けられたアノード電極及び蛍光体層から構成され、冷陰極電界電子放出素子は、(a)支持体上に形成されたカソード電極、(b)カソード電極の上方に形成され、開口部を有するゲート電極、(c)少なくとも、開口部の底部に位置するカソード電極の部分の表面に形成された炭素薄膜選択成長領域、及び、(d)炭素薄膜選択成長領域上に形成された炭素薄膜から成る電子放出部、を備えていることを特徴とする。

【0023】尚、本発明の第1の態様あるいは第2の態様に係る冷陰極電界電子放出素子においては、カソード電極及びゲート電極に電圧を印加することによって形成された電界（例えば、 10^6 ボルト/cm程度の強度を有する電界）に基づき、炭素薄膜から成る電子放出部から電子が放出される。また、本発明の第2の態様あるいは第3の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置においては、カソード電極及びゲート電極に電圧を印加することによって形成された電界（例えば、 10^6 ボルト/cm程度の強度を有する電界）に基づき炭素薄膜から成る電子放出部から電子を放出させ、これらの電子を蛍光体層に衝突させることによって画像を得ることができる。

【0024】本発明の電子放出装置、本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出素子あるいは本発明の第1の態様若しくは第3の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置において、炭素薄膜選択成長領域は、表面に金属粒子が付着した導電体層あるいはカソード電極の部分、若しくは、表面に金属薄膜又は有機金属化合物薄膜が形成された導電体層あるいはカソード電極の部分であることが好ましい。尚、炭素薄膜選択成長領域における炭素薄膜の選択成長を一層確実なものとするために、炭素薄膜選択成長領域の表面には、硫黄(S)、ホウ素(B)又はリン(P)が付着していることが望ましく、これらの物質は一種の触媒としての作用を果たすと考えられ、これによって、炭素薄膜の選択成長性を一層向上させることができる。

【0025】本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出素子あるいは第3の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置において、炭素薄膜選択成長領域は、開口部の底部に位置するカソード電極の部分の表面に形成されていけばよく、開口部の底部に位置するカソード電極の部分から開口部の底部以外のカソード電極の部分の表面に延在するように形成されていてもよい。また、炭素薄膜選択成長領域は、開口部の底部に位置するカソード電極の部分の表面の全面に形成されていても、部分的に形成されていてもよい。

【0026】本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子

放出素子あるいは第3の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置においては、支持体及びカソード電極上には絶縁層が形成されており、ゲート電極に設けられた開口部（便宜上、第1の開口部と呼ぶ場合がある）に連通した第2の開口部が絶縁層に設けられており、第2の開口部の底部に炭素薄膜が位置する構成とすることができる。尚、第1の開口部と第2の開口部とは、一対一の対応関係にある。即ち、1つの第1の開口部に対応して1つの第2の開口部が設けられている。尚、本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出素子あるいは第3の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置は、このような構造に限定されるものではなく、例えば、ゲート電極支持部材を介して、開口部を有するゲート電極を構成する金属層（例えば、金属製のシートや帯状材料）を電子放出部の上方に張架した構造とすることもできる。

【0027】上記の目的を達成するための本発明の第1の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法は、

(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、

(B) 支持体及びカソード電極上に絶縁層を形成する工程と、(C) 絶縁層上に開口部を有するゲート電極を形成する工程と、(D) ゲート電極に形成された開口部に連通する第2の開口部を絶縁層に形成する工程と、

(E) 第2の開口部の底部に位置するカソード電極の部分の表面に炭素薄膜選択成長領域を形成する、炭素薄膜選択成長領域形成工程と、(F) 炭素薄膜選択成長領域上に炭素薄膜を形成する工程、から成ることを特徴とする。

【0028】上記の目的を達成するための本発明の第1の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法は、本発明の第1の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法を冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法に適用した製造方法である。即ち、アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、(B) 支持体及びカソード電極上に絶縁層を形成する工程と、(C) 絶縁層上に開口部を有するゲート電極を形成する工程と、

(D) ゲート電極に形成された開口部に連通する第2の開口部を絶縁層に形成する工程と、(E) 第2の開口部の底部に位置するカソード電極の部分の表面に炭素薄膜選択成長領域を形成する、炭素薄膜選択成長領域形成工程と、(F) 炭素薄膜選択成長領域上に炭素薄膜を形成する工程、に基づき形成することを特徴とする。

(D) ゲート電極に形成された開口部に連通する第2の開口部を絶縁層に形成する工程と、(E) 第2の開口部の底部に位置するカソード電極の部分の表面に炭素薄膜選択成長領域を形成する、炭素薄膜選択成長領域形成工程と、(F) 炭素薄膜選択成長領域上に炭素薄膜を形成する工程、に基づき形成することを特徴とする。

【0029】本発明の第1の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法あるいは冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法（以下、これらの製造方法を総称して、第1の態様に係る製造方法と呼ぶ場合がある）において

は、炭素薄膜選択成長領域形成工程は、第2の開口部の底部の中央部にカソード電極の表面が露出したマスク層を形成した後（即ち、少なくとも第2の開口部の側壁にマスク層を形成した後）、露出したカソード電極の表面を含むマスク層上に、金属粒子を付着させ、若しくは、金属薄膜又は有機金属化合物薄膜を形成する工程から構成することができる。

【0030】かかるマスク層の形成は、例えば、レジスト材料層若しくはハードマスク材料層を全面に形成した後、リソグラフィ技術に基づき、第2の開口部の底部の中央部に位置するレジスト材料層若しくはハードマスク材料層に孔部を形成する方法により行うことができる。第2の開口部の底部に位置するカソード電極の一部分、第2の開口部の側壁、第1の開口部の側壁、絶縁層及びゲート電極がマスク層で被覆された状態で、第2の開口部の底部の中央部に位置するカソード電極の表面に炭素薄膜選択成長領域を形成するので、カソード電極とゲート電極とが、金属粒子や金属薄膜によって短絡することを確実に防止し得る。場合によっては、ゲート電極の上のみをマスク層で被覆してもよい。あるいは又、第1の開口部の近傍のゲート電極の上のみをマスク層で被覆してもよいし、第1の開口部の近傍のゲート電極上及び第1の開口部と第2の開口部の側壁をマスク層で被覆してもよく、これらの場合、ゲート電極を構成する導電材料によっては、ゲート電極上に炭素薄膜が形成されるが、かかる炭素薄膜が高強度の電界中に置かれなければ、かかる炭素薄膜から電子が放出されることはない。尚、炭素薄膜選択成長領域上に炭素薄膜を形成する前にマスク層を除去することが好ましい。

【0031】本発明の第1の態様に係る製造方法において、絶縁層上に第1の開口部を有するゲート電極を形成する方法として、絶縁層上にゲート電極を構成するための導電材料層を形成した後、導電材料層上にパターニングされた第1のマスク材料層を形成し、かかる第1のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて導電材料層をエッチングすることによって導電材料層をパターニングした後、第1のマスク材料層を除去し、次いで、導電材料層及び絶縁層上にパターニングされた第2のマスク材料層を形成し、かかる第2のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて導電材料層をエッチングして第1の開口部を形成する方法、あるいは又、例えば、スクリーン印刷法によって第1の開口部を有するゲート電極を直接形成する方法を例示することができる。これらの場合、ゲート電極に形成された第1の開口部に連通する第2の開口部を絶縁層に形成する方法は、かかる第2のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて絶縁層をエッチングする方法としてもよいし、ゲート電極に形成された第1の開口部をエッチング用マスクとして用いて絶縁層をエッチングする方法としてもよい。尚、第1の開口部と第2の開口部とは、一対一の対応関係にある。

る。即ち、1つの第1の開口部に対応して1つの第2の開口部が形成されている。

【0032】上記の目的を達成するための本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法は、

- (A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、
- (B) カソード電極の表面に炭素薄膜選択成長領域を形成する、炭素薄膜選択成長領域形成工程と、(C) 炭素薄膜選択成長領域上に炭素薄膜を形成する工程と、
- (D) 炭素薄膜の上方に、開口部を有するゲート電極を設ける工程、から成ることを特徴とする。

【0033】上記の目的を達成するための本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法は、本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法を冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法に適用した製造方法である。即ち、アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、(B) カソード電極の表面に炭素薄膜選択成長領域を形成する、炭素薄膜選択成長領域形成工程と、(C) 炭素薄膜選択成長領域上に炭素薄膜を形成する工程と、(D) 炭素薄膜の上方に、開口部を有するゲート電極を設ける工程、に基づき形成することを特徴とする。

【0034】上記の目的を達成するための本発明の第3の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法は、

- (A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、
- (B) カソード電極の表面に炭素薄膜選択成長領域を形成する、炭素薄膜選択成長領域形成工程と、(C) 炭素薄膜選択成長領域の上方に、開口部を有するゲート電極を設ける工程と、(D) 炭素薄膜選択成長領域上に炭素薄膜を形成する工程、から成ることを特徴とする。

【0035】上記の目的を達成するための本発明の第3の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法は、本発明の第3の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法を冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法に適用した製造方法である。即ち、アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、(B) カソード電極の表面に炭素薄膜選択成長領域を形成する、炭素薄膜選択成長領域形成工程と、(C) 炭素薄膜選択成長領域の上方に、開口部を有するゲート電極を設ける工程、

- (D) 炭素薄膜選択成長領域上に炭素薄膜を形成する工程、に基づき形成することを特徴とする。

【0036】本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法あるいは冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法（以下、これらの製造方法を総称して、第2の態様に係る製造方法と呼ぶ場合がある）においては、前記工程（C）に引き続き、全面に絶縁層を形成し、前記工程（D）に引き続き、ゲート電極に設けられた開口部に連通する第2の開口部を絶縁層に形成し、第2の開口部の底部に炭素薄膜を露出させる構成とすることができる。また、本発明の第3の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法あるいは冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法（以下、これらの製造方法を総称して、第3の態様に係る製造方法と呼ぶ場合がある）においては、前記工程（B）に引き続き、全面に絶縁層を形成し、前記工程（C）に引き続き、ゲート電極に設けられた開口部に連通する第2の開口部を絶縁層に形成し、第2の開口部の底部に炭素薄膜選択成長領域を露出させる構成とすることができる。これらの場合、絶縁層上に第1の開口部を有するゲート電極を形成する方法として、絶縁層上にゲート電極を構成するための導電材料層を形成した後、導電材料層上にパターニングされた第1のマスク材料層を形成し、かかる第1のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて導電材料層をエッチングすることによって導電材料層をパターニングした後、第1のマスク材料層を除去し、次いで、導電材料層及び絶縁層上にパターニングされた第2のマスク材料層を形成し、かかる第2のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて導電材料層をエッチングして第1の開口部を形成する方法、あるいは又、例えば、スクリーン印刷法によって第1の開口部を有するゲート電極を直接形成する方法を挙げることができる。また、これらの場合、ゲート電極に形成された第1の開口部に連通する第2の開口部を絶縁層に形成する方法は、かかる第2のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて絶縁層をエッチングする方法としてもよいし、ゲート電極に形成された第1の開口部をエッチング用マスクとして用いて絶縁層をエッチングする方法としてもよい。尚、第1の開口部と第2の開口部とは、一対一の対応関係にある。即ち、1つの第1の開口部に対応して1つの第2の開口部が形成されている。

【0037】あるいは又、本発明の第2の態様に係る製造方法、若しくは、本発明の第3の態様に係る製造方法にあつては、炭素薄膜の上方に開口部を有するゲート電極を設ける工程あるいは炭素薄膜選択成長領域の上方に開口部を有するゲート電極を設ける工程は、支持体上に絶縁材料から成る帯状のゲート電極支持部材を形成し、ゲート電極を複数の開口部が形成された帯状あるいはシート状の金属層から構成し、かかるゲート電極支持部材の頂面に接するように、炭素薄膜の上方あるいは炭素薄膜選択成長領域の上方に金属層を張架してもよい。

【0038】本発明の第1の態様、第2の態様若しくは

第3の態様に係る製造方法にあつては（以下、これらを総称して、本発明の方法と呼ぶ場合がある）、炭素薄膜選択成長領域形成工程は、炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の表面に、金属粒子を付着させ、若しくは、金属薄膜又は有機金属化合物薄膜を形成する工程から成り、以て、表面に金属粒子が付着し、若しくは、表面に金属薄膜又は有機金属化合物薄膜が形成されたカソード電極の部分から成る炭素薄膜選択成長領域を得ることが好ましい。また、この場合、炭素薄膜選択成長領域における炭素薄膜の選択成長を一層確実なものとするために、炭素薄膜選択成長領域の表面に、硫黄（S）、ホウ素（B）又はリン（P）を付着させることが望ましく、これによって、炭素薄膜の選択成長性を一層向上させることができる。炭素薄膜選択成長領域の表面に硫黄、ホウ素又はリンを付着させる方法としては、例えば、硫黄、ホウ素又はリンを含む化合物から成る化合物層を炭素薄膜選択成長領域の表面に形成し、次いで、例えば加熱処理を化合物層に施すことによって化合物層を構成する化合物を分解させ、炭素薄膜選択成長領域の表面に硫黄、ホウ素又はリンを残す方法を行うことができる。硫黄を含む化合物としてチオナフテン、チオフェン、チオフェンを例示することができる。ホウ素を含む化合物として、トリフェニルボロンを例示することができる。リンを含む化合物として、トリフェニルフォスフィンを例示することができる。あるいは又、炭素薄膜選択成長領域における炭素薄膜の選択成長を一層確実なものとするために、カソード電極の表面に、金属粒子を付着させ、若しくは、金属薄膜又は有機金属化合物薄膜を形成した後、金属粒子の表面若しくは金属薄膜又は有機金属化合物薄膜の表面の金属酸化物（所謂、自然酸化膜）を除去することが望ましい。金属粒子の表面若しくは金属薄膜又は有機金属化合物薄膜の表面の金属酸化物の除去を、例えば、水素ガス雰囲気におけるマイクロ波プラズマ法、トランス結合型プラズマ法、誘導結合型プラズマ法、電子サイクロトロン共鳴プラズマ法、RFプラズマ法等に基づくプラズマ還元処理、アルゴンガス雰囲気におけるスパッタ処理、若しくは、例えばフッ酸等の酸や塩基を用いた洗浄処理によって行うことが望ましい。本発明の第3の態様に係る製造方法にあつては、炭素薄膜選択成長領域の表面に硫黄、ホウ素又はリンを付着させる工程、あるいは又、金属粒子の表面若しくは金属薄膜又は有機金属化合物薄膜の表面の金属酸化物を除去する工程は、開口部を有するゲート電極を設けた後、炭素薄膜選択成長領域上に炭素薄膜を形成する前に実行することが好ましい。尚、本発明の電子放出装置を作製する場合にも、炭素薄膜選択成長領域を形成すべき導電体層の部分の表面に、以上に説明した各種工程を適用することができる。尚、炭素薄膜選択成長領域を形成すべき導電体層の部分、炭素薄膜選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分を、以下、単に、導電体層部

分、カソード電極部分と呼ぶ場合がある）。

【0039】導電体層部分やカソード電極部分に金属粒子を付着させる方法として、例えば、炭素薄膜選択成長領域を形成すべき導電体層やカソード電極の領域以外の領域を適切な材料（例えば、マスク層）で被覆した状態で、溶媒と金属粒子から成る層を導電体層部分やカソード電極部分の表面に形成した後、溶媒を除去し、金属粒子を残す方法を挙げることができる。あるいは又、導電体層部分やカソード電極部分の表面に金属粒子を付着させる工程として、例えば、炭素薄膜選択成長領域を形成すべき導電体層やカソード電極の領域以外の領域を適切な材料（例えば、マスク層）で被覆した状態で、金属粒子を構成する金属原子を含む金属化合物粒子を導電体層やカソード電極の表面に付着させた後、金属化合物粒子を加熱することによって分解させ、以て、表面に金属粒子が付着した導電体層やカソード電極の部分から成る炭素薄膜選択成長領域を得る方法を行うことができる。この場合、具体的には、溶媒と金属化合物粒子から成る層を導電体層部分やカソード電極部分の表面に形成した後、溶媒を除去し、金属化合物粒子を残す方法を例示することができる。金属化合物粒子は、金属粒子を構成する金属のハロゲン化物（例えば、ヨウ化物、塩化物、臭化物等）、酸化物、水酸化物及び有機金属から成る群から選択された少なくとも1種類の材料から構成されていることが好ましい。尚、これらの方法においては、適切な段階で、炭素薄膜選択成長領域を形成すべき導電体層やカソード電極の領域以外の領域を被覆した材料（例えば、マスク層）を除去する。

【0040】導電体層部分やカソード電極部分の表面に金属薄膜を形成する方法として、金属薄膜を構成する材料に依存するが、例えば、炭素薄膜選択成長領域を形成すべき導電体層やカソード電極の領域以外の領域を適切な材料で被覆した状態での、電解メッキ法や無電解メッキ法といったメッキ法、MOCVD法を含む化学的気相成長法（CVD法、Chemical Vapor Deposition 法）、物理的気相成長法（PVD法、Physical Vapor Deposition 法）、有機金属化合物を熱分解する方法を挙げることができる。尚、物理的気相成長法として、（a）電子ビーム加熱法、抵抗加熱法、フラッシュ蒸着等の各種真空蒸着法、（b）プラズマ蒸着法、（c）2極スパッタリング法、直流スパッタリング法、直流マグネトロンスパッタリング法、高周波スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、バイアススパッタリング法等の各種スパッタリング法、（d）DC（direct current）法、RF法、多陰極法、活性化反応法、電界蒸着法、高周波イオンプレーティング法、反応性イオンプレーティング法等の各種イオンプレーティング法を挙げることができる。

【0041】本発明の電子放出装置、第2の態様に係る冷陰極電界電子放出素子、第3の態様に係る冷陰極電界

電子放出表示装置、あるいは又、第1態様～第3の態様に係る製造方法においては、炭素薄膜選択成長領域を構成する金属粒子あるいは金属薄膜は、モリブデン(Mo)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、コバルト(Co)、タングステン(W)、ジルコニウム(Zr)、タンタル(Ta)、鉄(Fe)、銅(Cu)、白金(Pt)、亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)、水銀(Hg)、ゲルマニウム(Ge)、錫(Sn)、鉛(Pb)、ビスマス(Bi)、銀(Ag)、金(Au)、インジウム(In)及びタリウム(Tl)から成る群から選択された少なくとも1種類の金属から構成されていることが好ましい。

【0042】本発明の電子放出装置、あるいは又、第2の態様に係る冷陰極電界電子放出素子、第3の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置においては、炭素薄膜選択成長領域を構成する有機金属化合物薄膜は、亜鉛(Zn)、錫(Sn)、アルミニウム(Al)、鉛(Pb)、ニッケル(Ni)及びコバルト(Co)から成る群から選択された少なくとも1種の元素を含有して成る有機金属化合物から構成されている形態とすることができ、更には、錯化合物から構成されていることが好ましい。ここで、錯化合物を構成する配位子として、アセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ジビバロイルメタネート、シクロペンタジエニルを例示することができる。尚、形成された有機金属化合物薄膜には、有機金属化合物の分解物が一部含まれていてもよい。

【0043】本発明の第1の態様～第3の態様に係る製造方法においては、カソード電極部分の表面に有機金属化合物薄膜を形成する工程は、有機金属化合物溶液から成る層をカソード電極部分の上に成膜する工程から構成することができ、あるいは又、有機金属化合物を昇華させた後、かかる有機金属化合物をカソード電極部分の上に堆積させる工程から構成することができる。これらの場合、炭素薄膜選択成長領域を構成する有機金属化合物薄膜は、亜鉛(Zn)、錫(Sn)、アルミニウム(Al)、鉛(Pb)、ニッケル(Ni)及びコバルト(Co)から成る群から選択された少なくとも1種の元素を含有して成る有機金属化合物から構成されていることが好ましく、更には、錯化合物から構成されていることが一層好ましい。ここで、錯化合物を構成する配位子として、アセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ジビバロイルメタネート、シクロペンタジエニルを例示することができる。尚、形成された有機金属化合物薄膜には、有機金属化合物の分解物が一部含まれていてもよい。

【0044】本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出素子若しくは第3の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置においては、カソード電極部分の表面に付着した金属粒子を、針状の形状を有する構成とすることができ、この場合、針状の金属粒子は、銅(Cu)、鉄(Fe)、

タングステン(W)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)及びジルコニウム(Zr)から成る群から選択された少なくとも1種類の金属から構成されていることが好ましい。このように、針状の形状を有する金属粒子から炭素薄膜選択成長領域を構成することによって、その上に形成される炭素薄膜には突起部が形成される結果、高い電子放出効率を有する冷陰極電界電子放出素子を得ることができるし、炭素薄膜の成膜条件に依存すること無く、高い電子放出効率を有する冷陰極電界電子放出素子を得ることができる。

【0045】また、本発明の第1の態様～第3の態様に係る製造方法においては、カソード電極部分の表面に金属粒子を付着させる工程は、金属化合物を昇華させ、金属化合物を構成する金属から成る針状の金属粒子をカソード電極部分の表面に堆積させる工程から構成することができる。そして、この場合、針状の金属粒子は、銅(Cu)、鉄(Fe)、タングステン(W)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)及びジルコニウム(Zr)から成る群から選択された少なくとも1種類の金属から構成されていることが好ましい。また、金属化合物は、これらの金属の塩化物、臭化物、フッ化物、ヨウ化物といったハロゲン化物であることが望ましい。

【0046】本発明において、炭素薄膜として、グラファイト薄膜、アモルファスカーボン薄膜、ダイヤモンドライクカーボン薄膜、あるいはフラーレン薄膜を挙げることができる。炭素薄膜の形成方法として、マイクロ波プラズマ法、トランス結合型プラズマ法、誘導結合型プラズマ法、電子サイクロトロン共鳴プラズマ法、RFプラズマ法、ヘリコン波プラズマCVD法、容量結合型プラズマCVD法等に基づくCVD法、平行平板型CVD装置を用いたCVD法を例示することができる。炭素薄膜の形態には、薄膜状はもとより、炭素のウィスカー、炭素のナノチューブ(中空及び中実を含む)が包含される。炭素薄膜を形成するための原料ガスとして、メタン(CH_4)、エタン(C_2H_6)、プロパン(C_3H_8)、ブタン(C_4H_{10})、エチレン(C_2H_4)、アセチレン(C_2H_2)等の炭素系ガスやこれらの混合ガス、炭素系ガスと水素ガスとの混合ガスを挙げることができる。更には、メタノール、エタノール、アセトン、ベンゼン、トルエン、キシレン等を気化したガス、またはこれらのガスと水素の混合ガスをを用いることもできる。また、放電を安定にさせるため及びプラズマ解離を促進するために、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)等の希ガスを導入してもよい。

【0047】本発明の第1の態様及び第2の態様に係る冷陰極電界電子放出素子、第2の態様及び第3の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置、本発明の第1の態様～第3の態様に係る製造方法(以下、これらを総称して、本発明の冷陰極電界電子放出素子等若しくはその製造方法と呼ぶ場合がある)においては、通常、カソード

電極の外形形状をストライプ状とし、ゲート電極の外形形状もストライプ状とする。ストライプ状のカソード電極とストライプ状のゲート電極の延びる方向は異なっている。ストライプ状のカソード電極の射影像とストライプ状のゲート電極の射影像は、互いに直交することが好ましい。尚、これらの両電極の射影像が重複する領域（1画素分の領域に相当し、カソード電極とゲート電極との重複領域である）に、1又は複数の炭素薄膜選択成長領域が位置する。更に、かかる重複領域が、カソードパネルの有効領域（実際の表示部分として機能する領域）内に、通常、2次元マトリクス状に配列されている。

【0048】本発明の冷陰極電界電子放出素子等若しくはその製造方法において、第1の開口部や第2の開口部の平面形状（カソード電極と平行な仮想平面でこれらの開口部を切断したときの形状）は、円形、楕円形、矩形、多角形、丸みを帯びた矩形、丸みを帯びた多角形等、任意の形状とすることができる。

【0049】本発明の冷陰極電界電子放出素子等若しくはその製造方法におけるカソード電極の構造としては、導電材料層の1層構成とすることもできるし、下層導電材料層、下層導電材料層上に形成された抵抗体層、抵抗体層上に形成された上層導電材料層の3層構成とすることもできる。後者の場合、上層導電材料層の表面に炭素薄膜選択成長領域を形成する。このように、抵抗体層を設けることによって、電子放出部の電子放出特性の均一化を図ることができる。

【0050】本発明の冷陰極電界電子放出素子等若しくはその製造方法において、ゲート電極及び絶縁層上には更に第2絶縁層が設けられ、第2絶縁層上に収束電極が設けられていてもよい。あるいは又、ゲート電極の上方に収束電極を設けてもよい。ここで、収束電極とは、開口部から放出されアノード電極へ向かう放出電子の軌道を収束させ、以て、輝度の向上や隣接画素間の光学的クロストークの防止を可能とするための電極である。アノード電極とカソード電極との間の電位差が数キロボルトのオーダーであって、アノード電極とカソード電極との間の距離が比較的に長い、所謂高電圧タイプの表示装置において、収束電極は特に有効である。収束電極には、収束電源から相対的な負電圧が印加される。収束電極は、必ずしも各冷陰極電界電子放出素子毎に設けられている必要はなく、例えば、冷陰極電界電子放出素子の所定の配列方向に沿って延在させることにより、複数の冷陰極電界電子放出素子に共通の収束効果を及ぼすこともできる。

【0051】本発明の第1の態様～第3の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法において、基板と支持体とを周縁部において接合する場合、接合は接着層を用いて行ってもよいし、あるいはガラスやセラミック等の絶縁性剛性材料から成る枠体と接着層とを併用して

行ってもよい。枠体と接着層とを併用する場合には、枠体の高さを適宜選択することにより、接着層のみを使用する場合に比べ、基板と支持体との間の対向距離をより長く設定することが可能である。尚、接着層の構成材料としては、フリットガラスが一般的であるが、融点が120～400°C程度の所謂低融点金属材料を用いてもよい。かかる低融点金属材料としては、In（インジウム：融点157°C）；インジウム－金系の低融点合金； $\text{Sn}_{80}\text{Ag}_{20}$ （融点220～370°C）、 $\text{Sn}_{95}\text{Cu}_5$ （融点227～370°C）等の錫（Sn）系高温はんだ； $\text{Pb}_{97.5}\text{Ag}_{2.5}$ （融点304°C）、 $\text{Pb}_{94.5}\text{Ag}_{5.5}$ （融点304～365°C）、 $\text{Pb}_{97.5}\text{Ag}_{1.5}\text{Sn}_{1.0}$ （融点309°C）等の鉛（Pb）系高温はんだ； $\text{Zn}_{95}\text{Al}_5$ （融点380°C）等の亜鉛（Zn）系高温はんだ； $\text{Sn}_5\text{Pb}_{95}$ （融点300～314°C）、 $\text{Sn}_2\text{Pb}_{98}$ （融点316～322°C）等の錫－鉛系標準はんだ； $\text{Au}_{88}\text{Ga}_{12}$ （融点381°C）等のろう材（以上の添字は全て原子%を表す）を例示することができる。

【0052】基板と支持体と枠体の三者を接合する場合、三者同時接合を行ってもよいし、あるいは、第1段階で基板又は支持体のいずれか一方と枠体とを先に接合し、第2段階で基板又は支持体の他方と枠体とを接合してもよい。三者同時接合や第2段階における接合を高真空雰囲気中で行えば、基板と支持体と枠体と接着層とにより囲まれた空間は、接合と同時に真空となる。あるいは、三者の接合終了後、基板と支持体と枠体と接着層とにより囲まれた空間を排気し、真空とすることもできる。接合後に排気を行う場合、接合時の雰囲気圧力は常圧／減圧のいずれであってもよく、また、雰囲気を構成する気体は、大気であっても、あるいは窒素ガスや周期律表0族に属するガス（例えばArガス）を含む不活性ガスであってもよい。

【0053】接合後に排気を行う場合、排気は、基板及び／又は支持体に予め接続されたチップ管を通じて行うことができる。チップ管は、典型的にはガラス管を用いて構成され、基板及び／又は支持体の無効領域（即ち、表示部分として機能する有効領域以外の領域）に設けられた貫通孔の周囲に、フリットガラス又は上述の低融点金属材料を用いて接合され、空間が所定の真空度に達した後、熱融着によって封じ切られる。尚、封じ切りを行う前に、表示装置全体を一旦加熱してから降温させると、空間に残留ガスを放出させることができ、この残留ガスを排気により空間外へ除去することができるので好適である。

【0054】本発明の冷陰極電界電子放出素子等若しくはその製造方法において、支持体は、少なくとも表面が絶縁性部材より構成されていればよく、ガラス基板、表面に絶縁膜が形成されたガラス基板、石英基板、表面に絶縁膜が形成された石英基板、表面に絶縁膜が形成され

た半導体基板を挙げることができる。基板も、支持体と同様に構成することができる。本発明の電子放出装置においても、導電体層を支持体上に形成する必要があるが、かかる支持体は絶縁材料から構成すればよい。

【0055】導電体層、カソード電極、ゲート電極若しくは収束電極を構成する材料としては、タングステン(W)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、クロム(Cr)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)等の金属、これらの金属元素を含む合金あるいは化合物(例えばTiN等の窒化物や、 WSi_2 、 $MoSi_2$ 、 $TiSi_2$ 、 $TaSi_2$ 等のシリサイド)、あるいはシリコン(Si)等の半導体、ITO(インジウム錫酸化物)を例示することができる。尚、これらの電極を構成する材料を、互いに同種材料としてもよいし、異種の材料としてもよい。これらの電極の形成方法として、蒸着法、スパッタリング法、CVD法、イオンプレーティング法、スクリーン印刷法、メッキ法等、通常の薄膜作製プロセスを利用できる。

【0056】絶縁層や第2絶縁層の構成材料としては、 SiO_2 、 SiN 、 $SiON$ 、ガラスペースト硬化物を単独あるいは適宜組み合わせ使用することができる。絶縁層や第2絶縁層の形成には、CVD法、塗布法、スパッタリング法、スクリーン印刷法等の公知のプロセスが利用できる。

【0057】アノード電極の構成材料は、冷陰極電界電子放出表示装置の構成によって選択すればよい。即ち、冷陰極電界電子放出表示装置が透過型(基板が表示部分に相当する)であって、且つ、基板上にアノード電極と蛍光体層がこの順に積層されている場合には、アノード電極が形成される基板は元より、アノード電極自身も透明である必要があり、ITO(インジウム錫酸化物)等の透明導電材料を用いる。一方、冷陰極電界電子放出表示装置が反射型(支持体が表示部分に相当する)である場合、及び、透過型であっても基板上に蛍光体層とアノード電極とがこの順に積層されている(アノード電極はメタルバック膜を兼ねている)場合には、ITOの他、カソード電極やゲート電極や収束電極に関連して上述した材料を適宜選択して用いることができる。

【0058】蛍光体層を構成する蛍光体として、高速電子励起用蛍光体や低速電子励起用蛍光体を用いることができる。冷陰極電界電子放出表示装置が単色表示装置である場合、蛍光体層は特にパターンニングされていなくともよい。また、冷陰極電界電子放出表示装置がカラー表示装置である場合、ストライプ状又はドット状にパターンニングされた赤(R)、緑(G)、青(B)の三原色に対応する蛍光体層を交互に配置することが好ましい。尚、パターンニングされた蛍光体層間の隙間は、表示画面のコントラスト向上を目的としたブラックマトリックス

で埋め込まれていてもよい。

【0059】アノード電極と蛍光体層の構成例として、(1)基板上に、アノード電極を形成し、アノード電極の上に蛍光体層を形成する構成、(2)基板上に、蛍光体層を形成し、蛍光体層上にアノード電極を形成する構成、を挙げることができる。尚、(1)の構成において、蛍光体層の上に、所謂メタルバック膜を形成してもよい。また、(2)の構成において、アノード電極の上にメタルバック膜を形成してもよい。

【0060】本発明において、炭素薄膜選択成長領域上に炭素薄膜から成る電子放出部を形成しておけば、炭素薄膜選択成長領域の表面での一種の触媒反応が期待でき、炭素薄膜の初期成長段階における核生成が円滑に進行し、この核生成が以降の炭素薄膜の成長を促進し、導電体層やカソード電極の所望の部位に炭素薄膜から成る電子放出部を設けることができる。しかも、炭素薄膜を所望の形状にするための炭素薄膜のパターニングを行う必要が無い。また、開口部の底部に位置し、一種の触媒としての機能を有する材料から構成されたカソード電極の部分の表面に炭素薄膜から成る電子放出部を形成すれば、炭素薄膜を所望の形状にするための炭素薄膜のパターニングを行う必要が無い。更には、電子放出部が炭素薄膜から構成されているので、高い電子放出効率を有する冷陰極電界電子放出素子を得ることができ、また、低消費電力、高画質の冷陰極電界電子放出表示装置を得ることができる。

【0061】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、発明の実施の形態(以下、実施の形態と略称する)に基づき本発明を説明する。

【0062】(実施の形態1)実施の形態1は、本発明の電子放出装置及び第1の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置(以下、表示装置と略称する)に関する。

【0063】実施の形態1の表示装置の模式的な一部断面図を図1に示し、1つの電子放出部の模式的な斜視図を図2に示し、電子放出装置の基本的な構成を図3の(D)に示す。実施の形態1の電子放出装置は、炭素薄膜選択成長領域20が表面に形成された導電体層(具体的には、カソード電極11)、及び、炭素薄膜選択成長領域20上に形成された炭素薄膜23から成る電子放出部15から構成されている。ここで、炭素薄膜選択成長領域20は、表面に金属粒子21が付着した導電体層の部分(具体的には、カソード電極11の部分)から構成されている。

【0064】実施の形態1の表示装置は、上述のような電子放出装置が有効領域に2次元マトリックス状に多数形成されたカソードパネルCPと、アノードパネルAPから構成されており、複数の画素を有する。カソードパネルCPとアノードパネルAPとは、それらの周縁部において、枠体34を介して接合されている。更には、カ

ソードパネルCPの無効領域には、真空排気用の貫通孔（図示せず）が設けられており、この貫通孔には、真空排気後に封じ切られるチップ管（図示せず）が接続されている。枠体34は、セラミックス又はガラスから成り、高さは、例えば1.0mmである。場合によっては、枠体34の代わりに接着層のみを用いることもできる。

【0065】アノードパネルAPは、基板30と、基板30上に形成され、所定のパターンに従って形成された蛍光体層31と、全面を覆う例えばアルミニウム薄膜から成るアノード電極33から構成されている。蛍光体層31と蛍光体層31との間の基板30上には、ブラックマトリックス32が形成されている。尚、ブラックマトリックス32を省略することもできる。また、単色表示装置を想定した場合、蛍光体層31は必ずしも所定のパターンに従って設けられる必要はない。更には、ITO等の透明導電膜から成るアノード電極を基板30と蛍光体層31との間に設けてもよく、あるいは、基板30上に設けられた透明導電膜から成るアノード電極33と、アノード電極33上に形成された蛍光体層31及びブラックマトリックス32と、蛍光体層31及びブラックマトリックス32の上に形成されたアルミニウムから成り、アノード電極33と電気的に接続された光反射導電膜から構成することもできる。

【0066】1画素は、カソードパネル側において矩形形状のカソード電極11と、その上に形成された電子放出部15と、電子放出装置に対面するようにアノードパネルAPの有効領域に配列された蛍光体層31とによって構成されている。有効領域には、かかる画素が、例えば数十万～数百万個ものオーダーにて配列されている。

【0067】また、カソードパネルCPとアノードパネルAPとの間には、両パネル間の距離を一定に維持するための補助的手段として、有効領域内に等間隔にスペーサ35が配置されている。尚、スペーサ35の形状は、円柱形に限らず、例えば球状でもよいし、ストライプ状の隔壁（リブ）であってもよい。また、スペーサ35は、必ずしも全てのアノード電極／カソード電極の重複領域の四隅に配置されている必要はなく、より疎に配置されていてもよいし、配置が不規則であってもよい。

【0068】この表示装置においては、1画素単位で、カソード電極11に印加する電圧の制御を行う。カソード電極11の平面形状は、図2に模式的に示すように、略矩形であり、各カソード電極11は、配線11A、及び、例えばトランジスタから成るスイッチング素子（図示せず）を介して制御回路41Aに接続されている。また、アノード電極33は加速電源42に接続されている。各カソード電極11に閾値電圧以上の電圧が印加されると、アノード電極33によって形成される電界に基づき、量子トンネル効果に基づき電子放出部15から電子が放出され、この電子がアノード電極33に引き付け

られ、蛍光体層31に衝突する。輝度は、カソード電極11に印加される電圧によって制御される。

【0069】以下、実施の形態1における電子放出装置及び表示装置の製造方法を、図3及び図4を参照して説明する。尚、実施の形態1においては、炭素薄膜選択成長領域20を構成する材料としてニッケル（Ni）を用いた。

【0070】[工程-100] 先ず、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極形成用の導電材料層を形成し、次いで、周知のリソグラフィ技術及び反応性イオンエッチング法（RIE法）に基づき導電材料層をパターニングすることによって、矩形形状のカソード電極11を支持体10上に形成する（図3の（A）参照）。同時に、カソード電極11に接続された配線11A（図2参照）を支持体10上に形成する。導電材料層は、例えばスパッタリング法により形成された厚さ約0.2μmのクロム（Cr）層から成る。スパッタリング法によるクロム層の成膜条件を以下の表1に例示し、クロム層のエッチング条件を以下の表2に例示する。

【0071】[表1]

[クロム層の成膜条件]

ターゲット : Cr

Ar流量 : 100SCCM

圧力 : 5Pa

DCパワー : 2kW

スパッタ温度 : 200°C

【0072】[表2]

[クロム層のエッチング条件]

エッチング装置 : 平行平板型RIE装置

Cl₂流量 : 100SCCM

圧力 : 0.7Pa

RFパワー : 0.8kW (13.56MHz)

エッチング温度 : 60°C

【0073】[工程-110] 次に、カソード電極11の表面に炭素薄膜選択成長領域20を形成する。具体的には、先ず、レジスト材料層をスピンコート法にて全面に成膜した後、リソグラフィ技術に基づき、炭素薄膜選択成長領域20を形成すべきカソード電極11の部分（カソード電極部分）の表面が露出したマスク層16（マスク材料層から成る）を形成する（図3の（B）参照）。次に、露出したカソード電極11の表面を含むマスク層16上に、金属粒子を付着させる。具体的には、ニッケル（Ni）微粒子をポリシロキサン溶液中に分散させた溶液（溶媒としてイソプロピルアルコールを使用）をスピンコート法にて全面に塗布し、溶媒と金属粒子から成る層をカソード電極部分の表面に形成する。その後、マスク層16を除去し、400°C程度に加熱することによって溶媒を除去し、露出したカソード電極11の表面に金属粒子21を残すことで、炭素薄膜選択成長領域20を得ることができる（図3の（C）参照）。

尚、ポリシロキサンは、露出したカソード電極11の表面に金属粒子21を固定させる機能（所謂、接着機能）を有する。

【0074】[工程-120]その後、炭素薄膜選択成長領域20上に、厚さ約0.2 μ mの炭素薄膜23を形成し、電子放出部15を得る。この状態を図3の(D)に示す。マイクロ波プラズマCVD法に基づく炭素薄膜23の成膜条件を、以下の表3に例示する。従来の炭素薄膜の成膜条件においては、900°C程度の成膜温度が必要とされたが、実施の形態1においては、成膜温度500°Cで安定した成膜を達成することができた。

【0075】[表3]

[炭素薄膜の成膜条件]

使用ガス : CH₄/H₂=100/10SCCM

圧力 : 1.3 $\times 10^3$ Pa

マイクロ波パワー : 500W (13.56MHz)

成膜温度 : 500°C

【0076】[工程-130]その後、表示装置の組み立てを行う。具体的には、蛍光体層31と電子放出装置（あるいは電界放出素子）とが対向するようにアノードパネルAPとカソードパネルCPとを配置し、アノードパネルAPとカソードパネルCP（より具体的には、基板30と支持体10）とを、枠体34を介して、周縁部において接合する。接合に際しては、枠体34とアノードパネルAPとの接合部位、及び枠体34とカソードパネルCPとの接合部位にフリットガラスを塗布し、アノードパネルAPとカソードパネルCPと枠体34とを貼り合わせ、予備焼成にてフリットガラスを乾燥した後、約450°Cで10~30分の本焼成を行う。その後、アノードパネルAPとカソードパネルCPと枠体34とフリットガラスとによって囲まれた空間を、貫通孔（図示せず）及びチップ管（図示せず）を通じて排気し、空間の圧力が10⁻⁴Pa程度に達した時点でチップ管を加熱溶融により封じ切る。このようにして、アノードパネルAPとカソードパネルCPと枠体34とに囲まれた空間を真空にすることができる。その後、必要な外部回路との配線を行い、表示装置を完成させる。

【0077】尚、図1に示した表示装置におけるアノードパネルAPの製造方法の一例を、以下、図4を参照して説明する。まず、発光性結晶粒子組成物を調製する。そのために、例えば、純水に分散剤を分散させ、ホモミキサーを用いて3000rpmにて1分間、攪拌を行う。次に、発光性結晶粒子を分散剤が分散した純水中に投入し、ホモミキサーを用いて5000rpmにて5分間、攪拌を行う。その後、例えば、ポリビニルアルコール及び重クロム酸アンモニウムを添加して、十分に攪拌し、濾過する。

【0078】アノードパネルAPの製造においては、例えばガラスから成る基板30上の全面に感光性被膜50を形成（塗布）する。そして、露光光源（図示せず）か

ら射出され、マスク53に設けられた孔部54を通過した紫外線によって、基板30上に形成された感光性被膜50を露光して感光領域51を形成する（図4の(A)参照）。その後、感光性被膜50を現像して選択的に除去し、感光性被膜の残部（露光、現像後の感光性被膜）52を基板30上に残す（図4の(B)参照）。次に、全面にカーボン剤（カーボンスラリー）を塗布し、乾燥、焼成した後、リフトオフ法にて感光性被膜の残部52及びその上のカーボン剤を除去することによって、露出した基板30上にカーボン剤から成るブラックマトリックス32を形成し、併せて、感光性被膜の残部52を除去する（図4の(C)参照）。その後、露出した基板30上に、赤、緑、青の各蛍光体層31を形成する（図4の(D)参照）。具体的には、各発光性結晶粒子（蛍光体粒子）から調製された発光性結晶粒子組成物を使用し、例えば、赤色の感光性の発光性結晶粒子組成物（蛍光体スラリー）を全面に塗布し、露光、現像し、次いで、緑色の感光性の発光性結晶粒子組成物（蛍光体スラリー）を全面に塗布し、露光、現像し、更に、青色の感光性の発光性結晶粒子組成物（蛍光体スラリー）を全面に塗布し、露光、現像すればよい。その後、蛍光体層31及びブラックマトリックス32上にスパッタリング法にて厚さ約0.07 μ mのアルミニウム薄膜から成るアノード電極33を形成する。尚、スクリーン印刷法等により各蛍光体層31を形成することもできる。

【0079】かかる構成を有する表示装置において、電子放出装置の電子放出部は仕事関数の低い平面状の炭素薄膜23から成り、その加工には、従来のスピント型素子に関して必要とされた複雑、且つ、高度な加工技術を何ら要しない。しかも、炭素薄膜23のエッチング加工が不要である。従って、表示装置の有効領域の面積が増大し、これに伴って電子放出部の形成数が著しく増大した場合にも、有効領域の全域に亘って各電子放出部の電子放出効率を均一化し、輝度ムラが極めて少ない高画質の表示装置を実現することができる。

【0080】（実施の形態2）実施の形態2は、実施の形態1にて説明した電子放出装置及び表示装置の変形である。実施の形態1にて説明した製造方法にあっては、カソード電極部分の表面に金属粒子21を付着させた。一方、実施の形態2においては、炭素薄膜選択成長領域形成工程は、チタン（Ti）から成る金属薄膜をスパッタリング法に基づき形成する工程から成る。以下、実施の形態2における電子放出装置及び表示装置の製造方法を、図5を参照して説明する。

【0081】[工程-200]まず、実施の形態1の[工程-100]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極11を形成し、次いで、レジスト材料層をスピコート法にて全面に成膜した後、リソグラフィ技術に基づき、カソード電極部分の表面が露出したマスク層（レジスト材料層から成る）を

形成する。

【0082】[工程-210]その後、露出したカソード電極11の表面を含むマスク層上に、表4に例示する条件のスパッタリング法にて金属薄膜22を形成した後、マスク層を除去する(図5の(A)参照)。こうして、カソード電極部分の表面に形成された金属薄膜22から成る炭素薄膜選択成長領域20を得ることができる。

【0083】[表4]

[金属薄膜の成膜条件]

ターゲット : Ti

プロセスガス: Ar=100SCCM

DCパワー : 4kW

圧力 : 0.4Pa

基板加熱温度: 150°C

膜厚 : 30nm

【0084】[工程-220]その後、実施の形態1の[工程-120]と同様にして、炭素薄膜選択成長領域20上に、厚さ約0.2 μ mの炭素薄膜23を形成し、電子放出部を得る(図5の(B)参照)。次いで、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0085】(実施の形態3)実施の形態3は、第1の態様に係る冷陰極電界電子放出素子(以下、電界放出素子と略称する)、及び、第2の態様に係る表示装置に関する。

【0086】実施の形態3の表示装置の模式的な一部断面図を図6に示し、電界放出素子の基本的な構成を図7の(B)に示す。実施の形態3の電界放出素子は、支持体10上に形成されたカソード電極11、及び、カソード電極11の上方に形成され、開口部(第1の開口部14A)を有するゲート電極13から成り、第1の開口部14Aの底部に位置するカソード電極11の部分の表面に形成された炭素薄膜23から成る電子放出部15を更に備えている。また、支持体10及びカソード電極11上には絶縁層12が形成されており、ゲート電極13に設けられた第1の開口部14Aに連通した第2の開口部14Bが絶縁層12に設けられている。実施の形態3においては、カソード電極11は、銅(Cu)から構成されている。

【0087】実施の形態3の表示装置も、上述のような電界放出素子がある有効領域に2次元マトリクス状に多数形成されたカソードパネルCPと、アノードパネルAPから構成されており、複数の画素を有する。カソードパネルCPとアノードパネルAPとは、それらの周縁部において、枠体34を介して接合されている。更には、カソードパネルCPの有効領域には、真空排気用の貫通孔36が設けられており、この貫通孔36には、真空排気後に封じ切られるチップ管37が接続されている。枠体34は、セラミックス又はガラスから成り、高さは、例

えば1.0mmである。場合によっては、枠体34の代わりに接着層のみを用いることもできる。

【0088】アノードパネルAPの構造は、実施の形態1にて説明したアノードパネルAPと同様の構造とすることができるので、詳細な説明は省略する。

【0089】1画素は、カソードパネル側においてストライプ状のカソード電極11と、その上に形成された電子放出部15と、電界放出素子に対面するようにアノードパネルAPの有効領域に配列された蛍光体層31とによって構成されている。有効領域には、かかる画素が、例えば数十万〜数百万個ものオーダーにて配列されている。

【0090】カソード電極11には相対的な負電圧が走査回路40から印加され、ゲート電極13には相対的な正電圧が制御回路41から印加され、アノード電極33にはゲート電極13よりも更に高い正電圧が加速電源42から印加される。かかる表示装置において表示を行う場合、例えば、カソード電極11に走査回路40から走査信号を入力し、ゲート電極13に制御回路41からビデオ信号を入力する。カソード電極11とゲート電極13との間に電圧を印加した際に生ずる電界により、量子トンネル効果に基づき電子放出部15から電子が放出され、この電子がアノード電極33に引き付けられ、蛍光体層31に衝突する。その結果、蛍光体層31が励起されて発光し、所望の画像を得ることができる。

【0091】以下、実施の形態3における電界放出素子及び表示装置の製造方法を、図7を参照して説明する。

【0092】[工程-300]まず、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極形成用の導電材料層を形成し、次いで、周知のリソグラフィ技術及びRIE法に基づき導電材料層をパターニングすることによって、ストライプ状のカソード電極11を支持体10上に形成する。ストライプ状のカソード電極11は、図面の紙面左右方向に延びている。導電材料層は、例えばスパッタリング法により形成された厚さ約0.2 μ mの銅(Cu)層から成る。

【0093】[工程-310]次に、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成する。具体的には、例えばTEOS(テトラエトキシシラン)を原料ガスとして使用するCVD法により、全面に、厚さ約1 μ mの絶縁層12を形成する。絶縁層12の成膜条件の一例を、下記の表5に示す。

【0094】[表5]

[絶縁層の成膜条件]

TEOS流量: 800SCCM

O₂流量 : 600SCCM

圧力 : 1.1kPa

RFパワー : 0.7kW(13.56MHz)

成膜温度 : 400°C

【0095】[工程-320]その後、絶縁層12上に

第1の開口部14Aを有するゲート電極13を形成する。具体的には、絶縁層12上にゲート電極を構成するためのクロム(Cr)から成る導電材料層をスパッタリング法にて形成した後、導電材料層上にパターニングされた第1のマスク材料層(図示せず)を形成し、かかる第1のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて導電材料層をエッチングして、導電材料層をストライプ状にパターニングした後、第1のマスク材料層を除去する。次いで、導電材料層及び絶縁層12上にパターニングされた第2のマスク材料層(図示せず)を形成し、かかる第2のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて導電材料層をエッチングする。これによって、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を得ることができる。ストライプ状のゲート電極13は、カソード電極11と異なる方向(例えば、図面の紙面垂直方向)に延びている。引き続き、ゲート電極13に形成された第1の開口部14Aに連通する第2の開口部14Bを絶縁層12に形成する。具体的には、第2のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて絶縁層12をRIE法にてエッチングした後、第2のマスク材料層を除去する。こうして、図7の(A)に示す構造を得ることができる。絶縁層12のエッチング条件を以下の表6に例示する。実施の形態3においては、第1の開口部14Aと第2の開口部14Bとは、一対一の対応関係にある。即ち、1つの第1の開口部14Aに対応して、1つの第2の開口部14Bが形成される。尚、第1及び第2の開口部14A、14Bの平面形状は、例えば直径1 μ m~30 μ mの円形である。これらの開口部14A、14Bを、例えば、1画素に1個~3000個程度形成すればよい。

【0096】[表6]

[絶縁層のエッチング条件]

エッチング装置：平行平板型RIE装置

C₄F₈流量：30SCCM

CO流量：70SCCM

Ar流量：300SCCM

圧力：7.3Pa

RFパワー：1.3kW(13.56MHz)

エッチング温度：室温

【0097】[工程-330]その後、開口部14A、14Bの底部に位置し、一種の触媒としての機能を有する材料である銅(Cu)から構成されたカソード電極11の部分の表面に炭素薄膜23から成る電子放出部15を形成する。具体的には、かかるカソード電極11の部分の表面に、厚さ約0.2 μ mの炭素薄膜23を形成し、電子放出部15を得る。この状態を図7の(B)に示す。マイクロ波プラズマCVD法に基づく炭素薄膜23の成膜条件を、以下の表7に例示する。従来の炭素薄膜の成膜条件においては、900°C程度の成膜温度が必要とされたが、実施の形態3においては、成膜温度3

00°Cで安定した成膜を達成することができた。尚、ゲート電極13をクロム(Cr)から構成しているのので、ゲート電極13上に炭素薄膜が形成されることはない。

【0098】[表7]

[炭素薄膜の成膜条件]

使用ガス：CH₄/H₂=100/10SCCM

圧力：1.3 \times 10³Pa

マイクロ波パワー：500W(13.56MHz)

成膜温度：300°C

【0099】[工程-340]その後、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0100】実施の形態3においては、開口部14A、14Bの底部に位置し、一種の触媒としての機能を有する材料から構成されたカソード電極11の部分の表面に炭素薄膜23から成る電子放出部15を形成するので、炭素薄膜23を所望の形状にするための炭素薄膜のパターニングを行う必要が無い。

【0101】(実施の形態4)実施の形態4は、実施の形態3の変形である。実施の形態3にて説明した電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法にあっては、カソード電極11の表面が自然酸化され、炭素薄膜23の形成が困難となる場合がある。実施の形態4においては、カソード電極部分の表面の金属酸化物(所謂、自然酸化膜)を除去する。尚、カソード電極部分の表面の金属酸化物を、プラズマ還元処理若しくは洗浄処理によって除去する。

【0102】実施の形態4、あるいは後述する実施の形態5により製造される電界放出素子及び表示装置の構造は、実施の形態3にて説明した電界放出素子及び表示装置の構造と同じであるので、詳細な説明は省略する。以下、実施の形態4の電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を説明する。

【0103】[工程-400]先ず、実施の形態3の[工程-300]~[工程-320]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極11を形成し、次いで、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成し、その後、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を形成し、更に、ゲート電極13に形成された第1の開口部14Aに連通する第2の開口部14Bを絶縁層12に形成する。

【0104】[工程-410]次に、開口部14A、14Bの底部に露出したカソード電極11の部分の表面の金属酸化物(自然酸化膜)を、以下の表8に例示するプラズマ還元処理(マイクロ波プラズマ処理)に基づき除去する。あるいは又、例えば50%フッ酸水溶液と純水の1:49(容積比)混合液を用いて、露出したカソード電極部分の表面の金属酸化物(自然酸化膜)を除去することもできる。

【0105】[表8]

使用ガス : $H_2 = 100 \text{ SCCM}$
 圧力 : $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$
 マイクロ波パワー : 600 W (13.56 MHz)
 処理温度 : 400° C

【0106】[工程-420]その後、開口部14A、
 14Bの底部に露出したカソード電極11の部分の表面

[表9]

[炭素薄膜の成膜条件]

使用ガス : $CH_4/H_2 = 100/10 \text{ SCCM}$
 圧力 : $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$
 マイクロ波パワー : 500 W (13.56 MHz)
 成膜温度 : 200° C

【0108】[工程-430]その後、実施の形態1の
 [工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを
 行う。

【0109】実施の形態4においては、開口部14A、
 14Bの底部に露出したカソード電極11の部分の表面
 の金属酸化物(自然酸化膜)を除去した後、かかるカソ
 ード電極部分の部分の表面に炭素薄膜を形成するので、
 より一層低い温度での炭素薄膜の形成が可能となる。

【0110】(実施の形態5)実施の形態5も、第3の
 態様の変形である。実施の形態5においては、開口部1
 4A、14Bの底部に露出したカソード電極11の部分
 の表面に凹凸を形成する。これによって、その上に形成
 される炭素薄膜には突起部が形成される結果、高い電子
 放出効率を有する電界放出素子を得ることができる。以
 下、実施の形態5における電界放出素子及び表示装置の
 製造方法を説明する。

【0111】[工程-500]まず、実施の形態3の
 [工程-300]～[工程-320]と同様にして、例
 えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極1
 1を形成し、次いで、支持体10及びカソード電極11
 上に絶縁層12を形成し、その後、絶縁層12上に第1
 の開口部14Aを有するゲート電極13を形成し、更
 に、ゲート電極13に形成された第1の開口部14Aに
 連通する第2の開口部14Bを絶縁層12に形成する。

【0112】[工程-510]その後、開口部14A、
 14Bの底部に位置するカソード電極11の部分の表面
 をエッチングして、凹凸を形成する。かかるエッチング
 の条件を以下の表10に例示する。

【0113】[表10]

エッチング溶液 : 塩酸1%水溶液

処理時間 : 5分間

【0114】[工程-520]その後、実施の形態3の
 [工程-330]と同様の工程を実行することによ
 って、開口部14A、14Bの底部に位置するカソード電
 極11の部分の表面に炭素薄膜23から成る電子放出部
 15を形成する。具体的には、かかるカソード電極11
 の部分の表面に、厚さ約 $0.2 \mu\text{m}$ の炭素薄膜23を形

に、厚さ約 $0.2 \mu\text{m}$ の炭素薄膜23を形成し、電子放
 出部15を得る。マイクロ波プラズマCVD法に基づく
 炭素薄膜23の成膜条件を、以下の表9に例示する。実
 施の形態4においては、成膜温度 200° C で安定した
 成膜を達成することができた。

【0107】

成し、電子放出部15を得る。マイクロ波プラズマCV
 D法に基づく炭素薄膜23の成膜条件を、以下の表11
 に例示する。従来の炭素薄膜の成膜条件においては、 9
 00° C 程度の成膜温度が必要とされたが、実施の形態
 5においては、成膜温度 200° C で安定した成膜を達
 成することができた。

【0115】[表11]

[炭素薄膜の成膜条件]

使用ガス : $CH_4/H_2 = 100/10 \text{ SCCM}$
 圧力 : $7 \times 10^2 \text{ Pa}$
 マイクロ波パワー : 700 W (13.56 MHz)
 成膜温度 : 200° C

【0116】[工程-530]その後、実施の形態1の
 [工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを
 行う。

【0117】尚、実施の形態5にて説明した開口部14
 A、14Bの底部に露出したカソード電極11の部分の
 表面に凹凸を形成する工程を、実施の形態4に適用す
 ることができる。また、実施の形態4にて説明した金属酸
 化物(自然酸化膜)の除去を、実施の形態5に適用す
 ることもできる。

【0118】(実施の形態6)実施の形態6は、本発明
 の電子放出装置、第2の態様に係る電界放出素子、第3
 の態様に係る表示装置、及び、第1の態様に係る製造方
 法に関する。

【0119】実施の形態6の電界放出素子の模式的な一
 部端面図を図11の(B)に示し、表示装置の模式的な
 一部端面図を図8に示す。この電界放出素子は、支持体
 10上に形成されたカソード電極11、及び、カソード
 電極11の上方に形成され、第1の開口部14Aを有す
 るゲート電極13から成る。そして、開口部14A、1
 4Bの底部に位置するカソード電極11の部分の表面に
 形成された炭素薄膜選択成長領域20、及び、炭素薄膜
 選択成長領域20上に形成された炭素薄膜23から成る
 電子放出部を更に備えている。実施の形態6において
 は、炭素薄膜選択成長領域20は、表面にニッケル(N
 i)から成る金属粒子21が付着したカソード電極11

の部分である。

【0120】実施の形態6の電界放出素子においては、支持体10及びカソード電極11上には絶縁層12が形成されており、ゲート電極13に設けられた第1の開口部14Aに連通した第2の開口部14Bが絶縁層12に設けられており、第2の開口部14Bの底部に炭素薄膜23が位置する。

【0121】実施の形態6の表示装置の構成例を図8に示す。表示装置は、上述のような電界放出素子が有効領域に多数形成されたカソードパネルCPと、アノードパネルAPから構成されており、複数の画素から構成され、各画素は、電界放出素子と、電界放出素子に対向して基板30上に設けられたアノード電極33及び蛍光体層31から構成されている。カソードパネルCPとアノードパネルAPとは、それらの周縁部において、枠体34を介して接合されている。図8に示す端面図には、カソードパネルCP上において、1本のカソード電極11につき開口部14A、14B及び電子放出部である炭素薄膜23を、図面の簡素化のために2つずつ示しているが、これに限定するものではなく、また、電界放出素子の基本的な構成は図11の(B)に示したとおりである。更には、カソードパネルCPの無効領域には、真空排気用の貫通孔36が設けられており、この貫通孔36には、真空排気後に封じ切られるチップ管37が接続されている。但し、図8は表示装置の完成状態を示しており、図示したチップ管37は既に封じ切られている。

【0122】アノードパネルAPの構造は、実施の形態1にて説明したアノードパネルAPと同様の構造とすることができるので、詳細な説明は省略する。

【0123】この表示装置において表示を行う場合の表示装置の動作は、実施の形態3にて説明した表示装置の動作を同様とすることができるので、詳細な説明は省略する。

【0124】以下、実施の形態6の電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を、図8～図11を参照して説明する。

【0125】[工程-600] 先ず、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極形成用の導電材料層を形成し、次いで、周知のリソグラフィ技術及びRIE法に基づき導電材料層をパターニングすることによって、ストライプ状のカソード電極11を支持体10上に形成する(図9の(A)参照)。ストライプ状のカソード電極11は、図面の紙面左右方向に延びている。導電材料層は、例えばスパッタリング法により形成された厚さ約0.2 μ mのクロム(Cr)層から成る。スパッタリング法によるクロム層の成膜条件及びエッチング条件は、表1及び表2に例示したと同様とすればよい。

【0126】[工程-610] 次に、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成する。具体的には、例えばTEOS(テトラエトキシシラン)を原料ガ

スとして使用するCVD法により、全面に、厚さ約1 μ mの絶縁層12を形成する。絶縁層12の成膜条件は表5と同様とすればよい。

【0127】[工程-620] その後、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を形成する。具体的には、絶縁層12上にゲート電極を構成するためのクロム(Cr)から成る導電材料層を表1に示した条件のスパッタリング法にて形成した後、導電材料層上にパターニングされた第1のマスキング材料層(図示せず)を形成し、かかる第1のマスキング材料層をエッチング用マスクとして用いて導電材料層を表2に例示した条件にてエッチングして、導電材料層をストライプ状にパターニングした後、第1のマスキング材料層を除去する。次いで、導電材料層及び絶縁層12上にパターニングされた第2のマスキング材料層(図示せず)を形成し、かかる第2のマスキング材料層をエッチング用マスクとして用いて導電材料層を表2に例示した条件にてエッチングする。これによって、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を得ることができる。ストライプ状のゲート電極13は、カソード電極11と異なる方向(例えば、図面の紙面垂直方向)に延びている。

【0128】[工程-630] 次いで、引き続き、ゲート電極13に形成された第1の開口部14Aに連通する第2の開口部14Bを絶縁層12に形成する。具体的には、第2のマスキング材料層をエッチング用マスクとして用いて絶縁層12をRIE法にてエッチングした後、第2のマスキング材料層を除去する。こうして、図9の(B)に示す構造を得ることができる。絶縁層12のエッチング条件は表6に例示したと同様とすればよい。実施の形態6においては、第1の開口部14Aと第2の開口部14Bとは、一対一の対応関係にある。即ち、1つの第1の開口部14Aに対応して、1つの第2の開口部14Bが形成される。尚、第1及び第2の開口部14A、14Bの平面形状は、例えば直径1 μ m～30 μ mの円形である。これらの開口部14A、14Bを、例えば、1画素に1個～3000個程度形成すればよい。

【0129】[工程-640] その後、第2の開口部14Bの底部に位置するカソード電極11の部分の表面に炭素薄膜選択成長領域20を形成する。そのために、先ず、第2の開口部14Bの底部の中央部にカソード電極11の表面が露出したマスク層116を形成する(図9の(C)参照)。具体的には、レジスト材料層をスピコート法にて開口部14A、14B内を含む全面に成膜した後、リソグラフィ技術に基づき、第2の開口部14Bの底部の中央部に位置するレジスト材料層に孔部を形成することによって、マスク層116を得ることができる。実施の形態6においては、マスク層116は、第2の開口部14Bの底部に位置するカソード電極11の一部分、第2の開口部14Bの側壁、第1の開口部14Aの側壁、ゲート電極13及び絶縁層12を被覆してい

る。これによって、次の工程で、第2の開口部14Bの底部の中央部に位置するカソード電極11の部分の表面に炭素薄膜選択成長領域を形成するが、カソード電極11とゲート電極13とが金属粒子によって短絡することを確実に防止し得る。

【0130】次に、露出したカソード電極11の表面を含むマスク層116上に、金属粒子を付着させる。具体的には、ニッケル(Ni)微粒子をポリシロキサン溶液中に分散させた溶液(溶媒としてイソプロピルアルコールを使用)をスピコート法にて全面に塗布し、カソード電極部分の表面に溶媒と金属粒子から成る層を形成する。その後、マスク層116を除去し、400°C程度に加熱することによって溶媒を除去し、露出したカソード電極11の表面に金属粒子21を残すことで、炭素薄膜選択成長領域20を得ることができる(図10の

(A)参照)。尚、ポリシロキサンは、露出したカソード電極11の表面に金属粒子21を固定させる機能(所謂、接着機能)を有する。

【0131】[工程-650]その後、炭素薄膜選択成長領域20上に、厚さ約0.2μmの炭素薄膜23を形成し、電子放出部を得る。この状態を図10の(B)及び図11の(A)に示すが、図10の(B)はゲート電極13の延びる方向から電界放出素子を眺めた模式的な一部端面図であり、図11の(A)はカソード電極11の延びる方向から電界放出素子を眺めた模式的な一部端面図である。マイクロ波プラズマCVD法に基づく炭素薄膜23の成膜条件を、以下の表12に例示する。従来の炭素薄膜の成膜条件においては、900°C程度の成膜温度が必要とされたが、実施の形態6においては、成膜温度500°Cで安定した成膜を達成することができた。

【0132】[表12]

[炭素薄膜の成膜条件]

使用ガス : $\text{CH}_4/\text{H}_2=100/10$ SCCM

圧力 : 1.3×10^3 Pa

マイクロ波パワー : 500W (13.56MHz)

成膜温度 : 500°C

【0133】[工程-660]その後、絶縁層12に設けられた第2の開口部14Bの側壁面を等方的なエッチングによって後退させることが、ゲート電極13の開口端部を露出させるといった観点から、好ましい。こうして、図11の(B)に示す電界放出素子を完成することができる。あるいは又、炭素薄膜選択成長領域20が表面に形成された導電体層(実施の形態6においてはカソード電極11が相当する)、及び、炭素薄膜選択成長領域20上に形成された炭素薄膜23から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。尚、等方的なエッチングは、ケミカルドライエッチングのようにラジカルを主エッチング種として利用するドライエッチング、或いはエッチング液を利用するウェットエッ

チングにより行うことができる。エッチング液としては、例えば49%フッ酸水溶液と純水の1:100(容積比)混合液を用いることができる。

【0134】[工程-670]その後、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0135】かかる構成を有する表示装置において、電界放出素子の電子放出部は第2の開口部14Bの底部に露出した、仕事関数の低い平面状の炭素薄膜23から成り、その加工には、従来のスピント型素子に関して必要とされた複雑、且つ、高度な加工技術を何ら要しない。しかも、炭素薄膜23のエッチング加工が不要である。従って、表示装置の有効領域の面積が増大し、これに伴って電子放出部の形成数が著しく増大した場合にも、有効領域の全域に互って各電子放出部の電子放出効率を均一化し、輝度ムラが極めて少ない高画質の表示装置を実現することができる。

【0136】(実施の形態7)実施の形態7は、実施の形態6にて説明した電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法の変形である。実施の形態6にて説明した電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法にあっては、カソード電極部分の表面に金属粒子21を付着させた後、直ちに、炭素薄膜23を形成しないと、金属粒子21の表面が自然酸化され、炭素薄膜23の形成が困難となる場合がある。実施の形態7においては、炭素薄膜選択成長領域20を形成すべきカソード電極11の部分の表面に、金属粒子21を付着させた後、金属粒子21の表面の金属酸化物(所謂、自然酸化膜)を除去する。尚、金属粒子の表面の金属酸化物を、プラズマ還元処理若しくは洗浄処理によって除去する。

【0137】実施の形態7、あるいは後述する実施の形態8～実施の形態17により製造される電子放出装置、電界放出素子及び表示装置の構造は、実施の形態6にて説明した電子放出装置、電界放出素子及び表示装置の構造と同じであるので、詳細な説明は省略する。以下、実施の形態7の電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を説明する。

【0138】[工程-700]先ず、実施の形態6の[工程-600]～[工程-630]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極11を形成し、次いで、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成し、その後、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を形成し、更に、ゲート電極13に形成された第1の開口部14Aに連通する第2の開口部14Bを絶縁層12に形成する。

【0139】[工程-710]その後、実施の形態6の[工程-640]と同様にして、第2の開口部14Bの底部の中央部にカソード電極11の表面が露出したマスク層116を形成する。次に、露出したカソード電極11の表面を含むマスク層116上に、金属粒子を付着さ

せる。具体的には、モリブデン (Mo) 微粒子をポリシロキサン溶液中に分散させた溶液 (溶媒としてイソプロピルアルコールを使用) をスピンコート法にて全面に塗布し、カソード電極部分の表面に溶媒と金属粒子から成る層を形成する。その後、マスク層 116 を除去し、 400°C 程度に加熱することによって溶媒を十分に除去し、露出したカソード電極 11 の表面に金属粒子 21 を残すことで、炭素薄膜選択成長領域 20 を得ることができる。

【0140】[工程-720] 次に、金属粒子 21 の表面の金属酸化物 (自然酸化膜) を、表 8 に例示したと同様のプラズマ還元処理 (マイクロ波プラズマ処理) に基

[表 13]

[炭素薄膜の成膜条件]

使用ガス	: $\text{CH}_4/\text{H}_2=100/10$ SCCM
圧力	: $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$
マイクロ波パワー	: 500 W (13.56 MHz)
成膜温度	: 400°C

【0143】[工程-740] その後、実施の形態 6 の [工程-660] と同様にして、図 11 の (B) に示したと同様の電界放出素子を完成することができる。あるいは又、炭素薄膜選択成長領域 20 が表面に形成された導電体層 (実施の形態 7 においてはカソード電極 11 が相当する)、及び、炭素薄膜選択成長領域 20 上に形成された炭素薄膜 23 から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。更に、実施の形態 1 の [工程-130] と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0144】(実施の形態 8) 実施の形態 8 も、実施の形態 6 にて説明した電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法の変形である。実施の形態 6 にて説明した電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法にあっては、カソード電極部分の表面に金属粒子 21 を付着させた。一方、実施の形態 8 においては、カソード電極部分の表面に、コバルト (Co) から成る金属粒子 21 を付着させた後、更に、硫黄 (S) を付着させる。以下、実施の形態 8 の電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を説明する。

【0145】[工程-800] 先ず、実施の形態 6 の [工程-600] ~ [工程-630] と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体 10 上にカソード電極 11 を形成し、次いで、支持体 10 及びカソード電極 11 上に絶縁層 12 を形成し、その後、絶縁層 12 上に第 1 の開口部 14A を有するゲート電極 13 を形成し、更に、ゲート電極 13 に形成された第 1 の開口部 14A に連通する第 2 の開口部 14B を絶縁層 12 に形成する。

【0146】[工程-810] その後、実施の形態 6 の [工程-640] と同様にして、第 2 の開口部 14B の底部の中央部にカソード電極 11 の表面が露出したマスク層 116 を形成する。次に、露出したカソード電極 1

づき除去する。あるいは又、例えば 50% フッ酸水溶液と純水の 1:49 (容積比) 混合液を用いて、金属粒子 21 の表面の金属酸化物 (自然酸化膜) を除去することもできる。

【0141】[工程-730] その後、炭素薄膜選択成長領域 20 上に、厚さ約 $0.2 \mu\text{m}$ の炭素薄膜 23 を形成し、電子放出部を得る。マイクロ波プラズマ CVD 法に基づく炭素薄膜 23 の成膜条件を、以下の表 13 に例示する。実施の形態 7 においては、成膜温度 400°C で安定した成膜を達成することができた。

【0142】

1 の表面を含むマスク層 116 上に、金属粒子を付着させる。具体的には、実施の形態 6 と同様に、コバルト (Co) 微粒子をポリシロキサン溶液中に分散させた溶液をスピンコート法にて全面に塗布し、溶媒と金属粒子から成る層をカソード電極部分の表面に形成する。その後、チオナフテン溶液をスピンコート法にて全面に塗布する。次いで、マスク層 116 を除去し、加熱処理 (例えば、 300°C 、30 分) を施すことによって溶媒を十分に除去し、露出したカソード電極 11 の表面に金属粒子 21 を残すことで、炭素薄膜選択成長領域 20 を得ることができ、しかも、炭素薄膜選択成長領域 20 の表面に硫黄 (S) を付着させることができる。これによって、炭素薄膜の選択成長性を一層向上させることができる。尚、コバルト (Co) 微粒子をポリシロキサン溶液中に分散させた溶液の塗布、乾燥 (加熱)、チオナフテン溶液の塗布、乾燥 (加熱) の順に実行し、露出したカソード電極 11 の表面に金属粒子 21 を残し、硫黄 (S) が付着した炭素薄膜選択成長領域 20 を得ることもできる。また、その後、実施の形態 7 の [工程-720] と同様にして、金属粒子 21 の表面の金属酸化物 (自然酸化膜) を除去してもよい。

【0147】[工程-820] その後、実施の形態 7 の [工程-730] と同様にして、炭素薄膜選択成長領域 20 上に、厚さ約 $0.2 \mu\text{m}$ の炭素薄膜 23 を形成し、電子放出部を得る。次いで、実施の形態 6 の [工程-660] と同様にして、図 11 の (B) に示したと同様の電界放出素子を完成することができる。あるいは又、炭素薄膜選択成長領域 20 が表面に形成された導電体層 (実施の形態 8 においてはカソード電極 11 が相当する)、及び、炭素薄膜選択成長領域 20 上に形成された炭素薄膜 23 から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。更に、実施の形態 1 の [工

程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0148】(実施の形態9) 実施の形態9も、実施の形態6にて説明した電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法の変形である。実施の形態6にて説明した電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法にあっては、カソード電極部分の表面に金属粒子21を付着させた。一方、実施の形態9においては、カソード電極部分の表面に金属粒子を付着させる工程は、金属粒子を構成する金属原子を含む金属化合物粒子をカソード電極部分の表面に付着させた後、金属化合物粒子を加熱することによって分解させ、以て、表面に金属粒子が付着したカソード電極の部分から成る炭素薄膜選択成長領域を得る工程から成る。具体的には、溶媒と金属化合物粒子(実施の形態9においてはヨウ化銅)から成る層をカソード電極部分の表面に形成した後、溶媒を除去し、金属化合物粒子を残した後、金属化合物粒子(ヨウ化銅粒子)を加熱することによって分解させ、以て、表面に金属粒子(銅粒子)が付着したカソード電極の部分から成る炭素薄膜選択成長領域を得る。以下、実施の形態9の電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を説明する。

【0149】[工程-900] 先ず、実施の形態6の[工程-600]～[工程-630]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極11を形成し、次いで、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成し、その後、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を形成し、更に、ゲート電極13に形成された第1の開口部14Aに連通する第2の開口部14Bを絶縁層12に形成する。

【0150】[工程-910] その後、実施の形態6の[工程-640]と同様にして、第2の開口部14Bの底部の中央部にカソード電極11の表面が露出したマスク層116を形成する。次に、露出したカソード電極11上に、金属粒子を付着させる。具体的には、実施の形態6と同様に、ヨウ化銅微粒子をポリシロキサン溶液中に分散させた溶液をスピンコート法にて全面に塗布し、溶媒と金属化合物粒子(ヨウ化銅粒子)から成る層をカソード電極部分の表面に形成する。その後、マスク層116を除去し、400°Cの加熱処理を施すことによって溶媒を十分に除去し、且つ、ヨウ化銅を熱分解させ、露出したカソード電極11の表面に金属粒子(銅粒子)21を析出させることで、炭素薄膜選択成長領域20を得ることができる。

【0151】[工程-920] その後、実施の形態7の[工程-730]と同様にして、炭素薄膜選択成長領域20上に、厚さ約0.2μmの炭素薄膜23を形成し、電子放出部を得る。その後、実施の形態6の[工程-660]と同様にして、図11の(B)に示したと同様の電界放出素子を完成することができる。あるいは又、炭

素薄膜選択成長領域20が表面に形成された導電体層(実施の形態9においてはカソード電極11が相当する)、及び、炭素薄膜選択成長領域20上に形成された炭素薄膜23から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。更に、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0152】尚、実施の形態9においても、ヨウ化銅微粒子をポリシロキサン溶液中に分散させた溶液をスピンコート法にて全面に塗布した後、例えばチオナフテン溶液をスピンコート法にて全面に塗布し、加熱処理を施すことによって溶媒を十分に除去し、且つ、ヨウ化銅を熱分解させてもよい。これによって、炭素薄膜選択成長領域20の表面に硫黄(S)を付着させることができる。また、実施の形態7の[工程-720]と同様にして、金属粒子21の表面の金属酸化物(自然酸化膜)を除去してもよい。

【0153】(実施の形態10) 実施の形態10も、実施の形態6にて説明した電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法の変形である。実施の形態6にて説明した電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法にあっては、カソード電極部分の表面に金属粒子21を付着させた。一方、実施の形態10においては、炭素薄膜選択成長領域形成工程は、第2の開口部の底部の中央部にカソード電極の表面が露出したマスク層を形成した後、露出したカソード電極の表面を含むマスク層上に、チタン(Ti)から成る金属薄膜をスパッタリング法に基づき形成する工程から成る。以下、実施の形態10の電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を説明する。

【0154】[工程-1000] 先ず、実施の形態6の[工程-600]～[工程-630]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極11を形成し、次いで、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成し、その後、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を形成し、更に、ゲート電極13に形成された第1の開口部14Aに連通する第2の開口部14Bを絶縁層12に形成する。

【0155】[工程-1010] その後、実施の形態6の[工程-640]と同様にして、第2の開口部14Bの底部の中央部にカソード電極11の表面が露出したマスク層116を形成する。次に、露出したカソード電極11の表面を含むマスク層116上に、表4に例示したと同様の条件のスパッタリング法にて金属薄膜22を形成した後、マスク層116を除去する(図12の(A)参照)。こうして、表面に金属薄膜22が形成されたカソード電極11の部分である炭素薄膜選択成長領域20を得ることができる。

【0156】[工程-1020] その後、実施の形態7の[工程-730]と同様にして、炭素薄膜選択成長領

域20上に、厚さ約0.2 μ mの炭素薄膜23を形成し、電子放出部を得る(図12の(B)参照)。次いで、実施の形態6の[工程-660]と同様にして、電界放出素子を完成することができる。あるいは又、炭素薄膜選択成長領域20が表面に形成された導電体層(実施の形態10においてはカソード電極11が相当する)、及び、炭素薄膜選択成長領域20上に形成された炭素薄膜23から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。更に、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0157】尚、実施の形態10においても、金属薄膜22を形成した後、実施の形態7の[工程-720]と同様にして、金属薄膜22の表面の金属酸化物(自然酸化膜)を除去してもよいし、実施の形態8の[工程-810]にて説明したと同様に、例えばチオナフテン溶液をスピコート法にて全面に塗布した後、加熱処理を施すことによって溶媒を十分に除去してもよい。これによって、炭素薄膜選択成長領域20の表面に硫黄(S)を付着させることができる。また、実施の形態9と同様にして、金属化合物薄膜をスパッタリング法にて、第2の開口部14Bの底部に位置するカソード電極11の表面に形成した後、金属化合物薄膜を熱分解させ、カソード電極11の部分の表面に金属薄膜が形成されて成る炭素薄膜選択成長領域20を得てもよい。更には、金属薄膜をMOCVD法にて形成してもよい。

【0158】(実施の形態11) 実施の形態11も、実施の形態6にて説明した電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法の変形である。実施の形態11においては、炭素薄膜選択成長領域は有機金属化合物薄膜から成り、より具体的には、アセチルアセトナートニッケルから成る錯化合物から構成されている。また、実施の形態11においては、カソード電極部分の表面に有機金属化合物薄膜を形成する工程は、有機金属化合物溶液をカソード電極上に成膜する工程から成る。以下、実施の形態11の電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を説明する。

【0159】[工程-1100] 先ず、実施の形態6の[工程-600]～[工程-630]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極11を形成し、次いで、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成し、その後、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を形成し、更に、ゲート電極13に形成された第1の開口部14Aに連通する第2の開口部14Bを絶縁層12に形成する。

【0160】[工程-1110] その後、実施の形態6の[工程-640]と同様にして、第2の開口部14Bの底部の中央部にカソード電極11の表面が露出したマスク層116を形成する。次に、露出したカソード電極11の表面を含むマスク層116上に、スピコート法

にて、アセチルアセトナートニッケルを含む有機金属化合物溶液から成る層を成膜する。次いで、有機金属化合物溶液を乾燥した後、マスク層116を除去することによって、開口部14A、14Bの底部に露出したカソード電極11の部分の表面に形成された、アセチルアセトナートニッケルから成る有機金属化合物薄膜から構成された炭素薄膜選択成長領域20を得ることができる。

【0161】[工程-1120] その後、実施の形態7の[工程-730]と同様にして、炭素薄膜選択成長領域20上に、厚さ約0.2 μ mの炭素薄膜23を形成し、電子放出部を得る。次いで、実施の形態6の[工程-660]と同様にして、電界放出素子を完成することができる。あるいは又、炭素薄膜選択成長領域20が表面に形成された導電体層(実施の形態11においてはカソード電極11が相当する)、及び、炭素薄膜選択成長領域20上に形成された炭素薄膜23から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。更に、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0162】尚、実施の形態11においても、有機金属化合物薄膜を形成した後、実施の形態7の[工程-720]と同様にして、有機金属化合物薄膜の表面の金属酸化物(自然酸化膜)を除去してもよいし、実施の形態8の[工程-810]にて説明したと同様に、例えばチオナフテン溶液をスピコート法にて全面に塗布した後、加熱処理を施すことによって溶媒を十分に除去してもよい。これによって、炭素薄膜選択成長領域20の表面に硫黄(S)を付着させることができる。

【0163】(実施の形態12) 実施の形態11も、実施の形態6にて説明した電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法の変形であり、更には、実施の形態11の変形である。実施の形態12においても、炭素薄膜選択成長領域は有機金属化合物薄膜から成り、より具体的には、アセチルアセトナートニッケルから成る錯化合物から構成されている。尚、実施の形態12においては、カソード電極部分の表面に有機金属化合物薄膜を形成する工程は、有機金属化合物を昇華させた後、かかる有機金属化合物をカソード電極上に堆積させる工程から成る。以下、実施の形態12の電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を説明する。

【0164】[工程-1200] 先ず、実施の形態6の[工程-600]～[工程-630]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極11を形成し、次いで、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成し、その後、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を形成し、更に、ゲート電極13に形成された第1の開口部14Aに連通する第2の開口部14Bを絶縁層12に形成する。

【0165】[工程-1210] その後、実施の形態6の[工程-640]と同様にして、第2の開口部14B

の底部の中央部にカソード電極11の表面が露出したマスク層116を形成する。次に、露出したカソード電極11の表面を含むマスク層116上に、アセチルアセトナートニッケルから成る有機金属化合物薄膜を成膜する。具体的には、反応室と、加熱し得る配管によって反応室に接続された昇華室とを備えた成膜装置を準備する。そして、支持体を反応室内に搬入した後、反応室の雰囲気を変化ガス雰囲気とする。そして、昇華室内でアセチルアセトナートニッケルを昇華させ、昇華したアセチルアセトナートニッケルをキャリアガスと共に反応室内に送る。反応室内においては、露出したカソード電極11の表面を含むマスク層116上に、アセチルアセトナートニッケルを含む有機金属化合物薄膜が堆積する。尚、支持体10の温度は室温とすればよい。その後、マスク層116を除去することによって、開口部14A、14Bの底部に露出したカソード電極11の部分の表面に形成された、アセチルアセトナートニッケルから成る有機金属化合物薄膜から構成された炭素薄膜選択成長領域20を得ることができる。

【0166】[工程-1220]その後、実施の形態7の[工程-730]と同様にして、炭素薄膜選択成長領域20上に、厚さ約0.2 μ mの炭素薄膜23を形成し、電子放出部を得る。次いで、実施の形態6の[工程-660]と同様にして、電界放出素子を完成することができる。あるいは又、炭素薄膜選択成長領域20が表面に形成された導電体層(実施の形態12においてはカソード電極11が相当する)、及び、炭素薄膜選択成長領域20上に形成された炭素薄膜23から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。更に、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0167】尚、実施の形態12においても、有機金属化合物薄膜を形成した後、実施の形態7の[工程-720]と同様にして、有機金属化合物薄膜の表面の金属酸化物(自然酸化膜)を除去してもよいし、実施の形態8の[工程-810]にて説明したと同様に、例えばチオナフテン溶液をスピコート法にて全面に塗布した後、加熱処理を施すことによって溶媒を十分に除去してもよい。これによって、炭素薄膜選択成長領域20の表面に硫黄(S)を付着させることができる。

【0168】(実施の形態13)実施の形態13も、実施の形態6にて説明した電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法の変形である。実施の形態13においては、カソード電極の表面に付着した金属粒子は針状の形状を有する。尚、金属粒子は、具体的には、銅(Cu)から成る。実施の形態13においては、カソード電極部分の表面に金属粒子を付着させる工程は、金属化合物を昇華させ、金属化合物を構成する金属から成る針状の金属粒子をカソード電極部分の表面に堆積させる工程から成る。以下、実施の形態13の電界放出素子の製造

方法及び表示装置の製造方法を説明する。

【0169】[工程-1300]まず、実施の形態6の[工程-600]～[工程-630]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極11を形成し、次いで、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成し、その後、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を形成し、更に、ゲート電極13に形成された第1の開口部14Aに連通する第2の開口部14Bを絶縁層12に形成する。尚、カソード電極を構成する材料と金属粒子を構成する材料とは、格子定数や結晶構造が同じであることが好ましい。即ち、同じ材料から構成されていることが好ましい。それ故に、実施の形態13においては、カソード電極11を銅(Cu)から構成した。

【0170】[工程-1310]その後、第2の開口部14Bの底部の中央部にカソード電極11の表面が露出したマスク層を形成する。次に、金属化合物を昇華させ、金属化合物を構成する金属(具体的には、銅)から成る針状の金属粒子をカソード電極部分の表面に堆積させる。具体的には、反応室と、加熱し得る配管によって反応室に接続された昇華室とを備えた成膜装置を準備する。そして、支持体を反応室内に搬入した後、反応室の雰囲気を変化ガス雰囲気(例えば、水素ガス雰囲気)とする。そして、昇華室内で塩化第2銅(CuCl_2)を425°Cにて昇華させ、昇華した塩化第2銅をキャリアガス(例えば水素ガス)と共に反応室内に送る。反応室内においては、支持体を約450°Cに加熱しておく。これによって、露出したカソード電極11の表面に銅から成る針状の金属粒子が堆積する。その後、マスク層を除去することによって、開口部14A、14Bの底部に露出したカソード電極11の部分の表面に形成された、銅から成る針状の金属粒子から構成された炭素薄膜選択成長領域20を得ることができる。尚、針状の金属粒子の直径は100nm以下であり、高さは概ね揃っていた。

【0171】[工程-1320]その後、平行平板型CVD装置を使用して、以下の表14に例示するCVD法に基づき、炭素薄膜選択成長領域20上に、厚さ約0.2 μ mの炭素薄膜23を形成し、電子放出部を得る。従来の炭素薄膜の成膜条件においては、900°C程度の成膜温度が必要とされたが、実施の形態13においては、炭素薄膜選択成長領域20が針状の金属粒子から構成されているが故に、炭素薄膜23に凹凸部(突起部)が形成され、表14に示した条件によっても、即ち、炭素薄膜の成膜温度を300°Cとしても、高い電子放出効率を有する冷陰極電界電子放出素子を得ることができる。

【0172】[表14]

[炭素薄膜の成膜条件]

使用ガス : $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 100/10 \text{ SCCM}$

圧力 : $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$
 マイクロ波パワー : 500 W (13.56 MHz)
 成膜温度 : 300° C

【0173】[工程-1330] 次いで、実施の形態6の[工程-660]と同様にして、電界放出素子を完成することができる。あるいは又、炭素薄膜選択成長領域20が表面に形成された導電体層(実施の形態13においてはカソード電極11が相当する)、及び、炭素薄膜選択成長領域20上に形成された炭素薄膜23から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。更に、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0174】尚、実施の形態13においても、金属粒子を形成した後、実施の形態7の[工程-720]と同様にして、金属粒子の表面の金属酸化物(自然酸化膜)を除去してもよいし、実施の形態8の[工程-810]にて説明したと同様に、例えばチオナフテン溶液をスピコート法にて全面に塗布した後、加熱処理を施すことによって溶媒を十分に除去してもよい。これによって、炭素薄膜選択成長領域20の表面に硫黄(S)を付着させることができる。

【0175】(実施の形態14) 実施の形態14は、実施の形態13の変形である。実施の形態14においては、金属粒子は、具体的には、鉄(Fe)から成る。以下、実施の形態14の電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を説明する。

【0176】[工程-1400] 先ず、実施の形態6の[工程-600]～[工程-630]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極11を形成し、次いで、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成し、その後、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を形成し、更に、ゲート電極13に形成された第1の開口部14Aに連通する第2の開口部14Bを絶縁層12に形成する。尚、実施の形態14においては、カソード電極11を鉄

[表15]

[炭素薄膜の成膜条件]

使用ガス : $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2 = 100/10 \text{ SCCM}$
 圧力 : $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$
 マイクロ波パワー : 500 W (13.56 MHz)
 成膜温度 : 300° C

【0180】[工程-1430] 次いで、実施の形態6の[工程-660]と同様にして、電界放出素子を完成することができる。あるいは又、炭素薄膜選択成長領域20が表面に形成された導電体層(実施の形態14においてはカソード電極11が相当する)、及び、炭素薄膜選択成長領域20上に形成された炭素薄膜23から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。更に、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

(Fe)から構成した。

【0177】[工程-1410] その後、第2の開口部14Bの底部の中央部にカソード電極11の表面が露出したマスク層を形成する。次に、金属化合物を昇華させ、金属化合物を構成する金属(具体的には、鉄)から成る針状の金属粒子をカソード電極部分の表面に堆積させる。具体的には、反応室と、加熱し得る配管によって反応室に接続された昇華室とを備えた成膜装置を準備する。そして、支持体を反応室内に搬入した後、反応室の雰囲気還元ガス雰囲気(例えば、水素ガス雰囲気)とする。そして、昇華室内で塩化第2鉄(FeCl_3)を 400° C にて昇華させ、昇華した塩化第2鉄をキャリアガス(例えば水素ガス)と共に反応室内に送る。反応室内においては、支持体を約 400° C に加熱しておく。これによって、露出したカソード電極11の表面に鉄から成る針状の金属粒子が堆積する。その後、マスク層を除去することによって、開口部14A、14Bの底部に露出したカソード電極11の部分の表面に形成された、鉄から成る針状の金属粒子から構成された炭素薄膜選択成長領域20を得ることができる。尚、針状の金属粒子の直径は 100 nm 以下であり、高さは概ね揃っていた。

【0178】[工程-1420] その後、平行平板型CVD装置を使用して、以下の表15に例示するCVD法に基づき、炭素薄膜選択成長領域20上に、厚さ約 $0.2 \mu\text{m}$ の炭素薄膜23を形成し、電子放出部を得る。従来の炭素薄膜の成膜条件においては、 900° C 程度の成膜温度が必要とされたが、実施の形態14においては、炭素薄膜選択成長領域20が針状の金属粒子から構成されているが故に、炭素薄膜23に凹凸部(突起部)が形成され、表15に示した条件によっても、即ち、炭素薄膜の成膜温度を 300° C としても、高い電子放出効率を有する冷陰極電界電子放出素子を得ることができる。

【0179】

【0181】尚、実施の形態14においても、金属粒子を形成した後、実施の形態7の[工程-720]と同様にして、金属粒子の表面の金属酸化物(自然酸化膜)を除去してもよいし、実施の形態8の[工程-810]にて説明したと同様に、例えばチオナフテン溶液をスピコート法にて全面に塗布した後、加熱処理を施すことによって溶媒を十分に除去してもよい。これによって、炭素薄膜選択成長領域20の表面に硫黄(S)を付着させることができる。

【0182】(実施の形態15) 実施の形態15も、実施の形態6にて説明した電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法の変形である。実施の形態15においては、カソード電極の表面にメッキ法にて金属薄膜から成る炭素薄膜選択成長領域を形成する。以下、実施の形態15の電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を説明する。

【0183】[工程-1500] 先ず、実施の形態6の[工程-600]～[工程-630]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極11を形成し、次いで、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成し、その後、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を形成し、更に、ゲート電極13に形成された第1の開口部14Aに連通する第2の開口部14Bを絶縁層12に形成する。

【0184】[工程-1510] その後、実施の形態6の[工程-640]と同様にして、第2の開口部14Bの底部の中央部にカソード電極11の表面が露出したマスク層116を形成する。次に、露出したカソード電極11の表面に、メッキ法にて金属薄膜から成る炭素薄膜選択成長領域20を形成する。具体的には、亜鉛メッキ溶液槽に支持体を浸漬し、カソード電極11を陰極側に接続し、陽極側に対陰極として金属ニッケルを接続した亜鉛メッキ法に基づき、亜鉛(Zn)から構成された金属薄膜から成る炭素薄膜選択成長領域20を、露出したカソード電極11の表面に形成する。尚、ゲート電極13を陽極側に接続しておくことが、ゲート電極上に亜鉛層を確実に析出させないといった観点から好ましい。その後、アセトン等の有機溶剤を用いてマスク層116を除去することによって、開口部14A、14Bの底部に露出したカソード電極11の部分の表面に形成された、亜鉛(Zn)から構成された金属薄膜から成る炭素薄膜選択成長領域20を得ることができる。尚、亜鉛メッキ溶液の代わりに錫メッキ溶液を用いれば、錫(Sn)から構成された金属薄膜から成る炭素薄膜選択成長領域20を得ることができる。

【0185】[工程-1520] その後、平行平板型CVD装置を使用して、表14に例示したCVD法に基づき、炭素薄膜選択成長領域20上に、厚さ約0.2 μ mの炭素薄膜23を形成し、電子放出部を得る。

【0186】[工程-1530] 次いで、実施の形態6の[工程-660]と同様にして、電界放出素子を完成することができる。あるいは又、炭素薄膜選択成長領域20が表面に形成された導電体層(実施の形態15においてはカソード電極11が相当する)、及び、炭素薄膜選択成長領域20上に形成された炭素薄膜23から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることがで

きる。更に、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0187】尚、実施の形態15においても、金属薄膜を形成した後、実施の形態7の[工程-720]と同様にして、金属薄膜の表面の金属酸化物(自然酸化膜)を除去してもよい。このような処理を行うことによって、表11に例示した条件にて、炭素薄膜を成膜することができた。あるいは又、実施の形態8の[工程-810]にて説明したと同様に、例えばチオナフテン溶液をスピコート法にて全面に塗布した後、加熱処理を施すことによって溶媒を十分に除去してもよい。これによって、炭素薄膜選択成長領域20の表面に硫黄(S)を付着させることができる。

【0188】(実施の形態16) 実施の形態16は、実施の形態15の変形である。実施の形態16においては、開口部14A、14Bの底部に露出したカソード電極11の部分の表面に形成された炭素薄膜選択成長領域の表面に凹凸を形成する。これによって、その上に形成される炭素薄膜には突起部が形成される結果、高い電子放出効率を有する冷陰極電界電子放出素子を得ることができる。以下、実施の形態16における電界放出素子及び表示装置の製造方法を説明する。

【0189】[工程-1600] 先ず、実施の形態15の[工程-1500]～[工程-1510]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極11を形成し、次いで、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成し、その後、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を形成し、更に、ゲート電極13に形成された第1の開口部14Aに連通する第2の開口部14Bを絶縁層12に形成する。その後、実施の形態6の[工程-640]と同様にして、第2の開口部14Bの底部の中央部にカソード電極11の表面が露出したマスク層116を形成する。次に、露出したカソード電極11の表面に、メッキ法にて亜鉛(Zn)から構成された金属薄膜から成る炭素薄膜選択成長領域20を形成する。

【0190】[工程-1610] 次に、支持体10を5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、亜鉛(Zn)から構成された金属薄膜から成る炭素薄膜選択成長領域20の表面をエッチングし、炭素薄膜選択成長領域20の表面に凹凸を形成する。

【0191】[工程-1620] その後、平行平板型CVD装置を使用して、以下の表16に例示するCVD法に基づき、炭素薄膜選択成長領域20上に、厚さ約0.2 μ mの炭素薄膜23を形成し、電子放出部を得る。

【0192】

[表16]

[炭素薄膜の成膜条件]

使用ガス : $C_2H_4/H_2 = 100/10$ SCCM

圧力 : $7 \times 10^2 \text{ Pa}$
 マイクロ波パワー : 700 W (13.56 MHz)
 成膜温度 : 200° C

【0193】[工程-1630] 次いで、実施の形態6の[工程-660]と同様にして、電界放出素子を完成することができる。あるいは又、炭素薄膜選択成長領域20が表面に形成された導電体層(実施の形態16においてはカソード電極11が相当する)、及び、炭素薄膜選択成長領域20上に形成された炭素薄膜23から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。更に、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0194】尚、実施の形態16においても、金属薄膜を形成した後、実施の形態7の[工程-720]と同様にして、金属薄膜の表面の金属酸化物(自然酸化膜)を除去してもよいし、実施の形態8の[工程-810]にて説明したと同様に、例えばチオナフテン溶液をスピコート法にて全面に塗布した後、加熱処理を施すことによって溶媒を十分に除去してもよい。これによって、炭素薄膜選択成長領域20の表面に硫黄(S)を付着させることができる。また、炭素薄膜選択成長領域20の表面における凹凸の形成(エッチング)には、水酸化ナトリウム水溶液だけでなく、炭素薄膜選択成長領域20を構成する材料に依存して、希塩酸、希硫酸、希硝酸等を用いることもできる。

【0195】(実施の形態17) 実施の形態17も、実施の形態6にて説明した電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法の変形である。実施の形態17においては、カソード電極の表面に、有機金属化合物を熱分解する方法にて金属薄膜から成る炭素薄膜選択成長領域を形成する。以下、実施の形態17の電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を説明する。

【0196】[工程-1700] 先ず、実施の形態6の[工程-600]～[工程-630]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極11を形成し、次いで、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成し、その後、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を形成し、更に、ゲート電極13に形成された第1の開口部14Aに連通する第2の開口部14Bを絶縁層12に形成する。

【0197】[工程-1710] その後、実施の形態6の[工程-640]と同様にして、第2の開口部14Bの底部の中央部にカソード電極11の表面が露出したマスク層116を形成する。次に、露出したカソード電極11の表面を含むマスク層116上に、アセチルアセトナートニッケルを熱分解する方法にて金属薄膜から成る炭素薄膜選択成長領域20を形成する。具体的には、反応室と、加熱し得る配管によって反応室に接続された昇華室とを備えた成膜装置を準備する。そして、支持体を反応室内に搬入した後、反応室の雰囲気を入活性ガス雰

囲気とする。そして、昇華室内でアセチルアセトナートニッケルを昇華させ、昇華したアセチルアセトナートニッケルをキャリアガスと共に反応室内に送る。尚、支持体を適切な温度に加熱しておく。尚、支持体の加熱温度を、 $50^\circ \text{ C} \sim 300^\circ \text{ C}$ 、好ましくは、 $100^\circ \text{ C} \sim 200^\circ \text{ C}$ とすることが望ましい。反応室内においては、露出したカソード電極11の表面を含むマスク層116上に、アセチルアセトナートニッケルが熱分解して得られたニッケル(Ni)層が成膜される。その後、マスク層116を除去することによって、開口部14A、14Bの底部に露出したカソード電極11の部分の表面に形成された、ニッケル(Ni)から成る金属薄膜から構成された炭素薄膜選択成長領域20を得ることができる。

【0198】尚、例えば、亜鉛(Zn)を含む有機金属化合物溶液を、第2の開口部14Bの底部の中央部に表面が露出したカソード電極11及びマスク層116の全面にスピコート法にて塗布し、還元ガス雰囲気中での熱処理を行うことによって、亜鉛を含む有機金属化合物を熱分解させ、露出したカソード電極11の表面を含むマスク層116上に、亜鉛(Zn)層を成膜することで、亜鉛(Zn)から成る金属薄膜から構成された炭素薄膜選択成長領域20を得ることもできる。

【0199】[工程-1720] その後、実施の形態7の[工程-730]と同様にして、炭素薄膜選択成長領域20上に、厚さ約 $0.2 \mu\text{m}$ の炭素薄膜23を形成し、電子放出部を得る。次いで、実施の形態6の[工程-660]と同様にして、電界放出素子を完成することができる。あるいは又、炭素薄膜選択成長領域20が表面に形成された導電体層(実施の形態17においてはカソード電極11が相当する)、及び、炭素薄膜選択成長領域20上に形成された炭素薄膜23から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。更に、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0200】尚、実施の形態17においても、金属薄膜を形成した後、実施の形態7の[工程-720]と同様にして、金属薄膜の表面の金属酸化物(自然酸化膜)を除去してもよいし、実施の形態8の[工程-810]にて説明したと同様に、例えばチオナフテン溶液をスピコート法にて全面に塗布した後、加熱処理を施すことによって溶媒を十分に除去してもよい。これによって、炭素薄膜選択成長領域20の表面に硫黄(S)を付着させることができる。

【0201】(実施の形態18) 実施の形態18は、本発明の電子放出装置、第2の態様に係る電界放出素子、第3の態様に係る表示装置、及び、第2の態様に係る製

造方法に関する。

【0202】実施の形態18の電界放出素子の模式的な一部端面図を図13に示す。この電界放出素子も、支持体10上に形成されたカソード電極11、及び、カソード電極11の上方に形成され、第1の開口部14Aを有するゲート電極13から成る。そして、開口部14A、14Bの底部に位置するカソード電極11の部分の表面に形成された炭素薄膜選択成長領域20、及び、炭素薄膜選択成長領域20上に形成された炭素薄膜23から成る電子放出部を更に備えている。実施の形態18においては、炭素薄膜選択成長領域20は、表面にニッケル(Ni)から成る金属粒子21が付着したカソード電極11の部分である。尚、実施の形態6～実施の形態17にて説明した電界放出素子と異なり、炭素薄膜選択成長領域20及びその上に形成された炭素薄膜23は、絶縁層12内まで延びている。但し、炭素薄膜選択成長領域20の形成状態によっては、実施の形態6～実施の形態17にて説明した電界放出素子と同様に、炭素薄膜選択成長領域20及びその上に形成された炭素薄膜23が、開口部14A、14Bの底部に位置するカソード電極11の部分の表面にのみ形成されていてもよい。

【0203】実施の形態18の電界放出素子においても、支持体10及びカソード電極11上には絶縁層12が形成されており、ゲート電極13に設けられた第1の開口部14Aに連通した第2の開口部14Bが絶縁層12に設けられており、第2の開口部14Bの底部に炭素薄膜23が位置する。

【0204】実施の形態18の表示装置は、実質的に図8に示したと同様の表示装置であるが故に、詳細な説明は省略する。

【0205】以下、実施の形態18の電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を、図3及び図13を参照して説明する。

【0206】[工程-1800] 先ず、実施の形態1の[工程-100]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極形成用の導電材料層を形成し、次いで、周知のリソグラフィ技術及びRIE法に基づき導電材料層をパターニングすることによって、ストライプ状のカソード電極11を支持体10上に形成する(図3の(A)参照)。ストライプ状のカソード電極11は、図面の紙面左右方向に延びている。導電材料層は、例えばスパッタリング法により形成された厚さ約0.2 μ mのクロム(Cr)層から成る。

【0207】[工程-1810] その後、実施の形態1の[工程-110]と同様にして、カソード電極11の表面に炭素薄膜選択成長領域20を形成する。

【0208】[工程-1820] その後、炭素薄膜選択成長領域20上に、厚さ約0.2 μ mの炭素薄膜23を形成し、電子放出部を得る。この状態を図3の(D)に示す。マイクロ波プラズマCVD法に基づく炭素薄膜2

3の成膜条件は、表12に例示したと同様とすればよい。

【0209】[工程-1830] 次に、炭素薄膜23の上方に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を設ける。具体的には、実施の形態6の[工程-610]と同様にして、全面に絶縁層12を形成し、実施の形態6の[工程-620]と同様にして、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を形成する。その後、実施の形態6の[工程-630]と同様にして、ゲート電極13に設けられた第1の開口部14Aに連通する第2の開口部14Bを絶縁層12に形成し、第2の開口部14Bの底部に炭素薄膜23を露出させる。実施の形態18においても、第1の開口部14Aと第2の開口部14Bとは、一対一の対応関係にある。即ち、1つの第1の開口部14Aに対応して、1つの第2の開口部14Bが形成される。尚、第1及び第2の開口部14A、14Bの平面形状は、例えば直径1 μ m～30 μ mの円形である。これらの開口部14A、14Bを、例えば、1画素に1個～3000個程度形成すればよい。こうして、図13に示す電界放出素子を得ることができ

る。

【0210】[工程-1840] その後、実施の形態6の[工程-660]と同様にして、絶縁層12に設けられた第2の開口部14Bの側壁面を等方的なエッチングによって後退させることが、ゲート電極13の開口端部を露出させるといった観点から、好ましい。次いで、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0211】(実施の形態19) 実施の形態19は、本発明の電子放出装置、第2の態様に係る電界放出素子、第3の態様に係る表示装置、及び、第3の態様に係る製造方法に関する。

【0212】実施の形態19の電界放出素子の模式的な一部端面図を図15に示す。この電界放出素子は、実質的には実施の形態18にて説明した電界放出素子と同様の構造を有するので、詳細な説明は省略する。また、実施の形態19の表示装置は、実質的に図8に示したと同様の表示装置であるが故に、詳細な説明は省略する。

【0213】以下、実施の形態19の電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を、図14及び図15を参照して説明する。

【0214】[工程-1900] 先ず、実施の形態18の[工程-1800]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上に、ストライプ状のカソード電極11を形成する。その後、実施の形態18の[工程-1810]と同様にして、カソード電極11の表面に炭素薄膜選択成長領域20を形成する(図14の(A)参照)。

【0215】[工程-1910] 次に、実施の形態18の[工程-1830]と同様にして、炭素薄膜選択成長

領域20の上方に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を設ける。具体的には、実施の形態6の〔工程-610〕と同様にして、全面に絶縁層12を形成し、実施の形態6の〔工程-620〕と同様にして、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を形成する。その後、実施の形態6の〔工程-630〕と同様にして、ゲート電極13に設けられた第1の開口部14Aに連通する第2の開口部14Bを絶縁層12に形成し、第2の開口部14Bの底部に炭素薄膜選択成長領域20を露出させる。実施の形態19においても、第1の開口部14Aと第2の開口部14Bとは、一対一の対応にある。即ち、1つの第1の開口部14Aに対応して、1つの第2の開口部14Bが形成される。尚、第1及び第2の開口部14A、14Bの平面形状は、例えば直径 $1\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ の円形である。これらの開口部14A、14Bを、例えば、1画素に1個~3000個程度形成すればよい。こうして、図14の(B)に示す構造を得ることができる。

【0216】〔工程-1920〕その後、実施の形態6の〔工程-650〕と同様の方法で、炭素薄膜選択成長領域20上に、厚さ約 $0.2\mu\text{m}$ の炭素薄膜23を形成し、電子放出部を得る(図15参照)。

【0217】〔工程-1930〕その後、実施の形態6の〔工程-660〕と同様にして、絶縁層12に設けられた第2の開口部14Bの側壁面を等方的なエッチングによって後退させることが、ゲート電極13の開口端部を露出させるといった観点から、好ましい。次いで、実施の形態1の〔工程-130〕と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0218】実施の形態18あるいは実施の形態19においては、開口部14A、14Bを形成した後、実施の形態7の〔工程-720〕と同様にして、露出した炭素薄膜選択成長領域20における金属粒子や金属薄膜の表面の金属酸化物(自然酸化膜)を除去してもよいし、実施の形態8の〔工程-810〕にて説明したと同様に、例えばチオナフテン溶液をスピンコート法にて全面に塗布した後、加熱処理を施すことによって、炭素薄膜選択成長領域20の表面に硫黄(S)を付着させてもよい。また、実施の形態9と同様にして、金属化合物粒子を付着させた後、あるいは又、金属化合物薄膜を形成した後、金属化合物粒子や金属化合物薄膜を熱分解させ、カソード電極の表面に金属粒子が付着して成り、あるいは又、金属薄膜が形成されて成る炭素薄膜選択成長領域20を得てもよい。

【0219】実施の形態18あるいは実施の形態19においては、更には、実施の形態10と同様にして、炭素薄膜選択成長領域形成工程を、第2の開口部の底部の中央部にカソード電極の表面が露出したマスク層を形成した後、露出したカソード電極の表面を含むマスク層上に金属薄膜をスパッタリング法に基づき形成する工程から

構成してもよい。あるいは、実施の形態11や実施の形態12と同様にして、有機金属化合物溶液をカソード電極上に成膜する工程から構成してもよいし、有機金属化合物を昇華させた後、かかる有機金属化合物をカソード電極上に堆積させる工程から構成してもよい。また、実施の形態13や実施の形態14と同様に、カソード電極部分の表面に金属粒子を付着させる工程を、金属化合物を昇華させ、金属化合物を構成する金属から成る針状の金属粒子をカソード電極部分の表面に堆積させる工程から構成してもよい。更には、実施の形態15や実施の形態16と同様に、カソード電極の表面にメッキ法にて金属薄膜から成る炭素薄膜選択成長領域を形成してもよいし、実施の形態17と同様に、有機金属化合物を熱分解する方法にて金属薄膜から成る炭素薄膜選択成長領域をカソード電極の表面に形成してもよい。

【0220】以上、本発明を、実施の形態に基づき説明したが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施の形態において説明した各種の条件、使用材料、電界放出素子や表示装置の構造は例示であり、適宜変更することができる。

【0221】ゲート電極を設ける方法として、その他、予め、複数の開口部が形成された帯状の金属層を準備し、一方、支持体10上に絶縁材料から成る、例えば帯状のゲート電極支持部材を形成しておき、かかるゲート電極支持部材の頂面に接するように、炭素薄膜の上方あるいは炭素薄膜選択成長領域の上方に金属層を張架する方法を挙げることができる。この場合、ゲート電極を設ける前に、炭素薄膜選択成長領域、炭素薄膜の形成を行ってもよいし、ゲート電極を設けた後に、炭素薄膜選択成長領域、炭素薄膜の形成を行ってもよいし、ゲート電極を設ける前に炭素薄膜選択成長領域の形成を行い、ゲート電極を設けた後に炭素薄膜の形成を行ってもよい。尚、これらの場合、第1の開口部14Aの真下に炭素薄膜選択成長領域20が形成されていなくともよい。尚、これらの場合、複数の第1の開口部14Aに対応して1つの第2の開口部を設け、しかも、第2の開口部の底部に1つの炭素薄膜選択成長領域20を設ける構造とする。

【0222】本発明の冷陰極電界電子放出素子において、ゲート電極13及び絶縁層12には更に第2絶縁層17を設け、第2絶縁層17上に収束電極18を設けてもよい。このような構造を有する電界放出素子の模式的な一部端面図を図16に示す。第2絶縁層17には第1の開口部14Aに連通した第3の開口部19が設けられている。収束電極18の形成は、例えば、実施の形態6にあつては、〔工程-610〕において、絶縁層12上にストライプ状のゲート電極13を形成した後、第2絶縁層17を形成し、次いで、第2絶縁層17上にパターンニングされた収束電極18を形成した後、収束電極18、第2絶縁層17に第3の開口部19を設け、更に、

ゲート電極13に第1の開口部14Aを設ければよい。

【0223】本発明の電子放出装置を、表面伝導型電子放出素子と通称される素子に適用することもできる。この表面伝導型電子放出素子は、例えばガラスから成る支持体上に酸化錫(SnO_2)、金(Au)、酸化インジウム(In_2O_3)／酸化錫(SnO_2)、カーボン、酸化パラジウム(PdO)等の導電材料から成り、微小面積を有し、所定の間隔(ギャップ)を開けて配された一対の電極がマトリクス状に形成されて成る。そして、一対の電極の内の一方向の電極に行方向配線が接続され、一対の電極の内他方の電極に列方向配線が接続された構成を有する。かかる表面伝導型電子放出素子においては、各一対の電極(導電体層に相当する)の表面に炭素薄膜選択成長領域を形成し、その上に、炭素薄膜から成る電子放出部を形成する。一対の電極に電圧を印加することによって、ギャップを挟んで向かい合った炭素薄膜に電界が加わり、炭素薄膜から電子が放出される。かかる電子をアノードパネル上の蛍光体層に衝突させることによって、蛍光体層が励起されて発光し、所望の画像を得ることができる。

【0224】

【発明の効果】本発明においては、導電体層やカソード電極の所望の部位に炭素薄膜から成る電子放出部を設けることができ、しかも、炭素薄膜を所望の形状にするための炭素薄膜のパターニングを行う必要が無い。また、電子放出部が炭素薄膜から構成されているので、低閾値電圧を有し、高い電子放出効率を有する冷陰極電界電子放出素子を得ることができ、また、低消費電力、高画質の冷陰極電界電子放出表示装置を得ることができる。更には、有効領域の面積が増大し、これに伴って冷陰極電界電子放出素子の形成数が著しく増大した場合にも、各冷陰極電界電子放出素子の電子放出部を精度良く形成することができるため、有効領域の全域に互って各電子放出部の電子放出効率が均一化され、輝度ムラが極めて少ない高画質の冷陰極電界電子放出表示装置を製造することができる。また、炭素薄膜の成膜を比較的低温で行うことができるが故に、支持体としてガラス板を用いることができ、製造コストの低減を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】発明の実施の形態1の冷陰極電界電子放出表示装置の模式的な一部断面図である。

【図2】発明の実施の形態1の冷陰極電界電子放出表示装置における1つの電子放出部の模式的な斜視図である。

【図3】発明の実施の形態1における電子放出装置の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図4】発明の実施の形態1の冷陰極電界電子放出表示装置におけるアノードパネルの製造方法を説明するための基板等の模式的な一部断面図である。

【図5】発明の実施の形態2における電子放出装置の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図6】発明の実施の形態3の冷陰極電界電子放出表示装置の模式的な一部断面図である。

【図7】発明の実施の形態3の冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図8】発明の実施の形態6の冷陰極電界電子放出表示装置の模式的な一部断面図である。

【図9】発明の実施の形態6の冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図10】図9に引き続き、発明の実施の形態6の冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図11】図10に引き続き、発明の実施の形態6の冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図12】発明の実施の形態10の冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図13】発明の実施の形態18の冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図14】発明の実施の形態19の冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図15】図14に引き続き、発明の実施の形態19の冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図16】収束電極を有する本発明の冷陰極電界電子放出素子の模式的な一部断面図である。

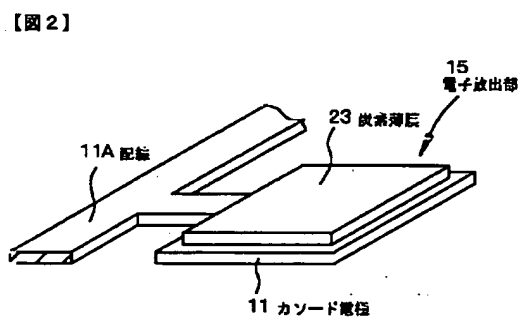
【図17】スピント型素子を備えた従来の冷陰極電界電子放出表示装置の構成例を示す模式図である。

【符号の説明】

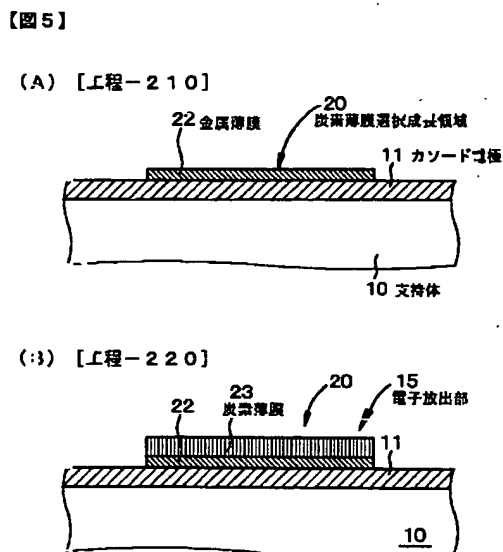
10・・・支持体、11・・・カソード電極、12・・・絶縁層、13・・・ゲート電極、14A・・・第1の開口部、14B・・・第2の開口部、16, 116・・・マスク層、17・・・第2絶縁層、18・・・収束電極、19・・・第3の開口部、20・・・炭素薄膜選択成長領域、21・・・金属粒子、22・・・金属薄膜、23・・・炭素薄膜、30・・・基板、31・・・蛍光体層、32・・・ブラックマトリクス、33・・・アノード電極、34・・・枠体、35・・・スペーサ、36・・・貫通孔、37・・・チップ管、40・・・走査回路、41, 41A・・・制御回路、42・・・加速電源、CP・・・カソードパネル、AP・・・アノードパネル



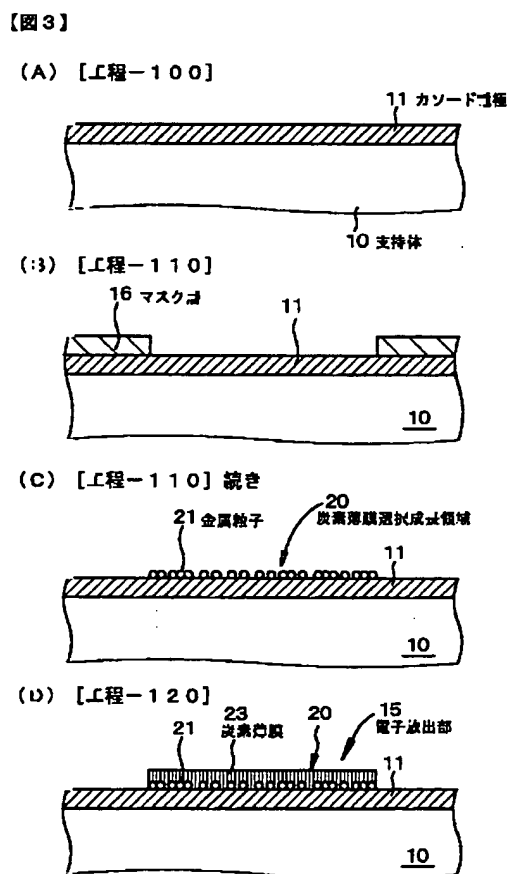
【図2】

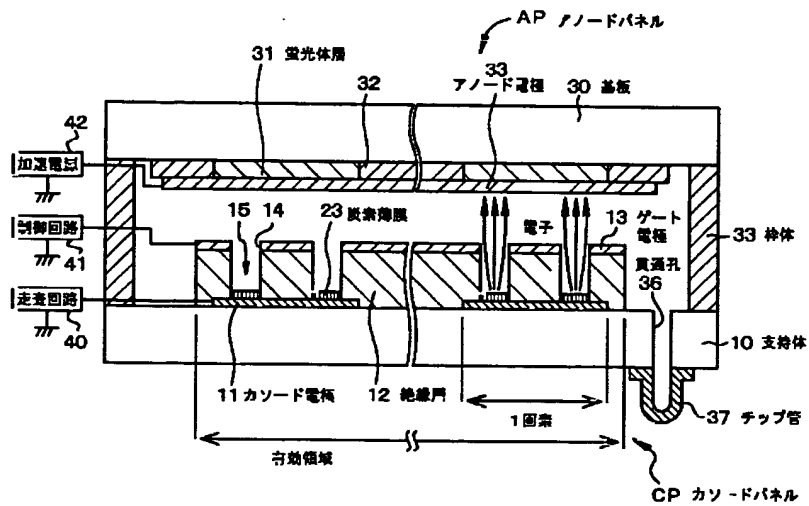


【図5】

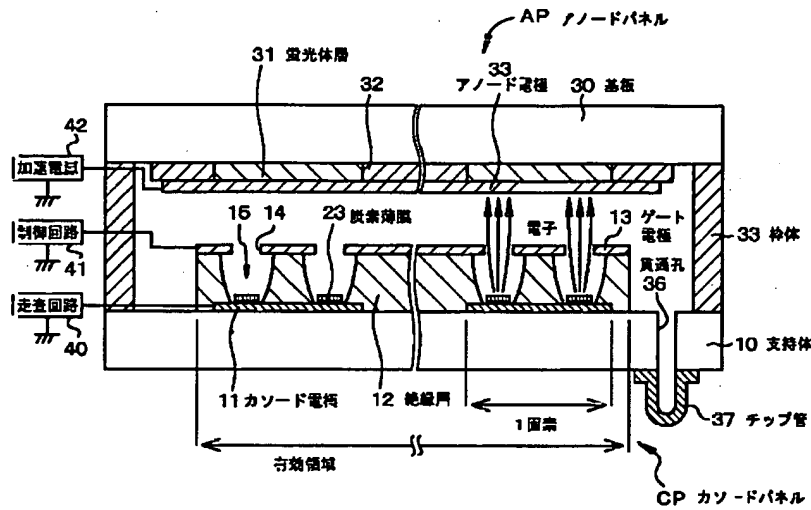


【図3】





【図8】

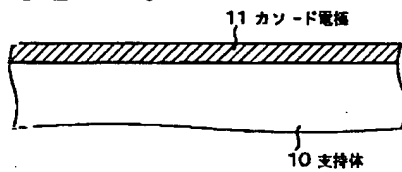


【例8】

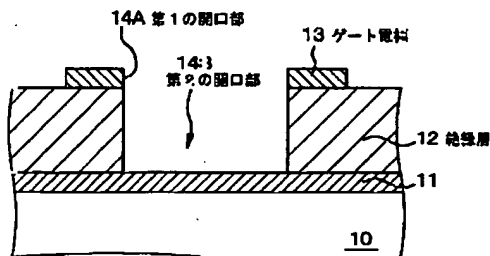
【図9】

【圖9】

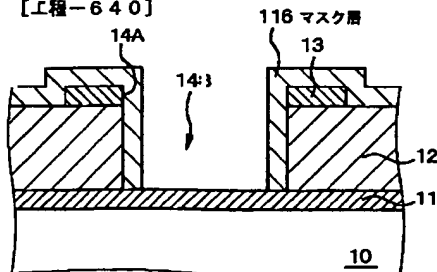
(A) [工程-600]



(:3) [工程-830]

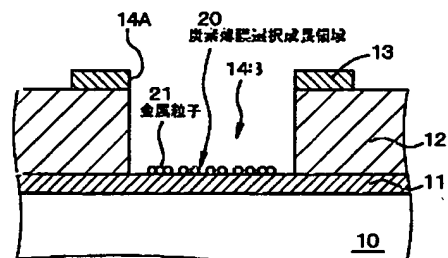


(C) [工程-640]

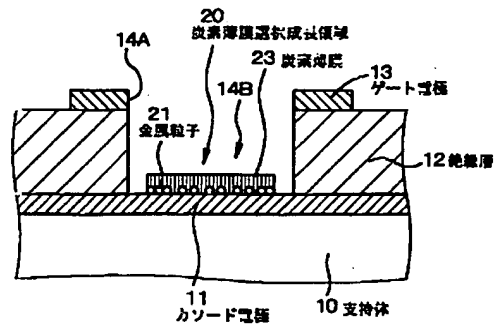


【圖 10】

(A) [工程-640] 続き



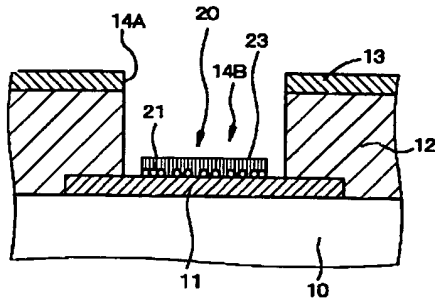
(13) 【上程-650】



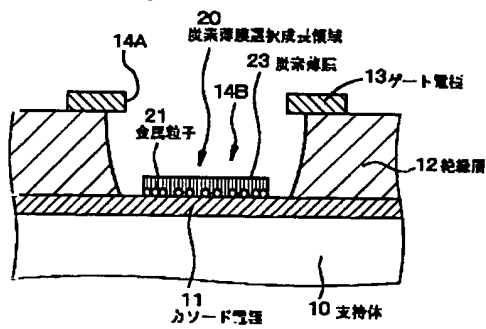
【図11】

【図11】

(A) 【工程-650】



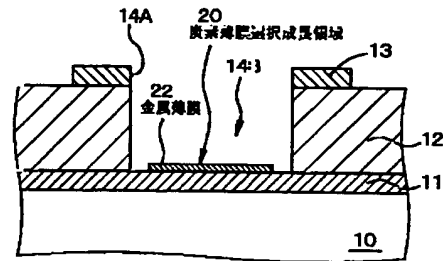
(B) 【工程-660】



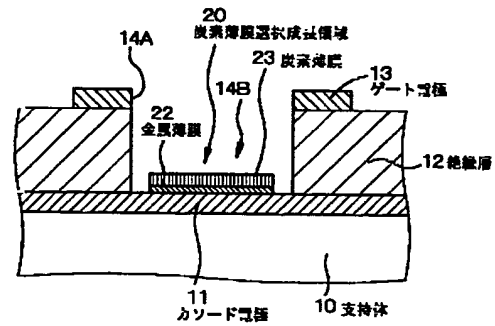
【図12】

【図12】

(A) 【工程-1010】



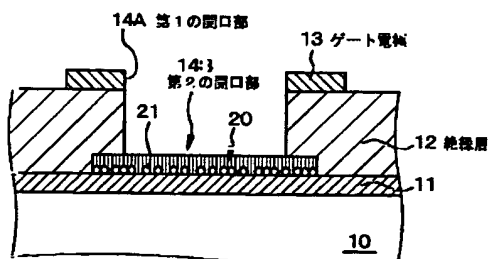
(B) 【工程-1120】



【図13】

【図13】

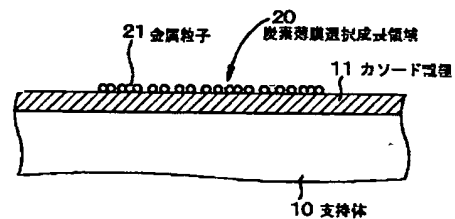
【工程-1830】



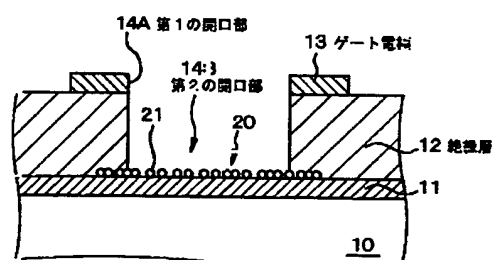
【図14】

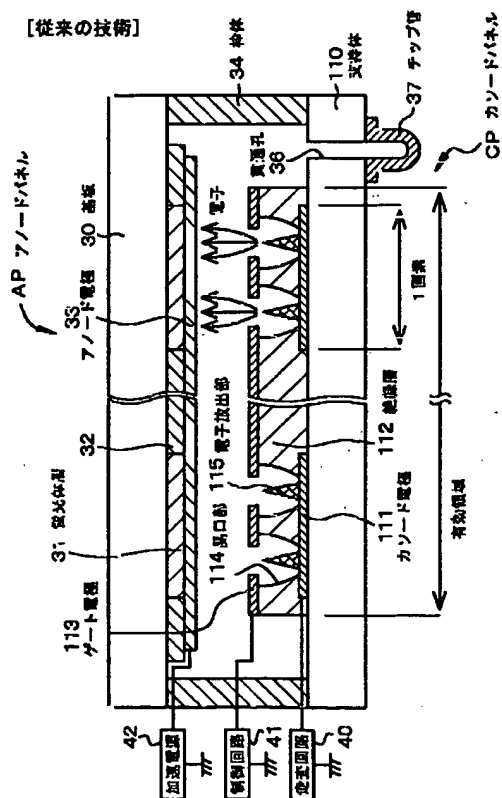
【図14】

(A) 【工程-1900】



(B) 【工程-1910】





(38) 102-197965 (P2002-197965A)

フロントページの続き

(72)発明者 井上 浩司
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 八木 貴郎
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

Fターム(参考) 5C031 DD17
5C036 EE01 EE02 EE19 EF01 EF06
EF08 EG02 EG12